

**Through-space ^{31}P , ^1H -, ^{31}P , ^{13}C - und ^{31}P , ^{19}F -Spin–Spin-
Kopplungen in phosphorsubstituierten Cyclophanen**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von
Thomas Mario Rieck
aus Wolfsburg

1. Referent:	Prof. Dr. L. Ernst
2. Referent:	Prof. Dr. H. Hopf
eingereicht am:	05.04.2001
mündliche Prüfung (Disputation) am:	14.06.2001

2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1997 bis März 2001 am Institut für Organische Chemie und im NMR-Laboratorium der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig unter Anleitung von Prof. Dr. Ludger Ernst angefertigt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. L. Ernst danke ich für die mir niemals verschlossene Tür, die gewährten Freiräume bei der Bearbeitung des Themas und die stetige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Ferner möchte ich danken:

Herrn Prof. Dr. H. Hopf für die Institutsstelle, die er mir zur Verfügung stellte, die Integration in seinen Arbeitskreis und die Übernahme des Koreferats.

Frau P. Holba-Schulz für die sehr gute Zusammenarbeit und das unermüdliche Engagement bei der Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Frau I. Rübesamen für die Durchführung zahlreicher ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Experimente und das sehr angenehme Arbeitsklima.

Frau I. Dix für die zahlreichen Röntgenstrukturanalysen.

Frau D. Döring und Herrn Dr. U. Papke für die Aufnahme der Massenspektren und der Präzisionsmassen.

Frau K. Kadhim und Frau I. Knust für die Aufnahme der IR- und UV-Spektren.

Frau S. Aussieker für Durchsicht der Arbeit.

Meiner Familie

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Stand der Literatur	3
1.2	Problemstellung	11
1.3	Nomenklatur der Cyclophane	14
2	SYNTHESE.....	17
2.1	Synthese der bromierten Cyclophane.....	17
2.1.1	Synthese der Brom-2,11-dithia[3.3]cyclophane.....	17
2.1.2	Synthese der Brom[2.2]cyclophane durch Sulfonypyrolyse.....	20
2.1.3	Synthese der Brom[2.2]metaparacyclophan-1,9-diene 40 bzw. 41	21
2.2	Synthese der Diphenylphosphino-cyclophane	22
2.3	Synthese der Chalkogen-Phosphor (V)-Cyclophane	24
3	NMR-SPEKTROSKOPIE	27
3.1	Bromierte Cyclophane.....	27
3.1.1	Bromierte Metaparacyclophane	27
3.1.1.1	X-Brom-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (47) bzw. (48), X = 15, 17	27
3.1.1.2	X-Brom-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (49) bzw. (50), X = 15, 17.....	29
3.1.1.3	X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (69) bzw. (70), X = 13, 15	30
3.1.1.4	X-Brom[2.2]metaparacyclophan (67) bzw. (68), X = 13, 15	32
3.1.1.5	X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (40) bzw. (41), X = 13, 15	34
3.1.2	Bromierte Paracyclophane	36
3.1.2.1	5-Brom-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (42)	36
3.1.2.2	5-Brom-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (43)-(bzw. 46), X = 14, 15, 17, 18.....	37
3.1.2.3	4-Brom-X-fluor[2.2]paracyclophan (64)-(bzw. 66), X = 12, 13, 16.....	41
3.1.2.4	4,X-Dibrom[2.2]paracyclophan (73), (81) und (74), X = 12, 13, 16	42
3.1.3	Bromierte Metacyclophane	45
3.1.3.1	<i>syn</i> -6-Brom-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (51).....	45
3.1.3.2	<i>anti</i> -5-Brom-16-fluor[2.2]metacyclophan (71)	46
3.2	Diphenylphosphino-cyclophane	47
3.2.1	Metaparacyclophane	47
3.2.1.1	X-Diphenylphosphino-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (17) bzw. (18), X = 15, 17	47
3.2.1.2	13-Diphenylphosphino[2.2]metaparacyclophan (19)	54
3.2.1.3	X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (20) bzw. (21), X = 13, 15	59

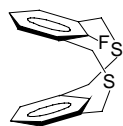
3.2.1.4	X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (22) bzw. (23) , X = 13, 15	64
3.2.2	Paracyclophane	67
3.2.2.1	5-Diphenylphosphino-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (24)	68
3.2.2.2	5-Diphenylphosphino-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (25)-(28) , X = 14, 15, 17, 18.....	71
3.2.2.3	4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (29)	83
3.2.2.4	4-Diphenylphosphino-X-fluor[2.2]paracyclophan (30)-(32) , X = 12, 13, 16.....	88
3.2.2.5	4,12-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (33)	95
3.2.2.6	4,16-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (5)	98
3.2.3	Metacyclophane	103
3.2.3.1	<i>syn</i> -6-Diphenylphosphino-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (34)	103
3.2.3.2	<i>anti</i> -5-Diphenylphosphino-16-fluor[2.2]metacyclophan (35)	104
3.3	Chalkogen-Phosphor(V)-Verbindungen	106
3.3.1	15-Diphenylphosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (36)	106
3.3.2	15-Diphenylthiophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (37) ...	109
3.3.3	15-Diphenylselenophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara- cyclophan (38)	111
3.3.4	13-Diphenylphosphinyl-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (39)	115
4	KRAFTFELDRECHNUNGEN UND RÖNTGENSTRUKTUR- ANALYSEN	119
4.1	Diphenylphosphino-Cyclophane	121
4.1.1	Metaparacyclophane	121
4.1.2	Paracyclophane	122
4.1.3	Metacyclophane	123
4.2	Chalkogen-Phosphor(V)-Verbindungen	124
5	KORRELATION DER STRUKTURPARAMETER MIT NMR- DATEN.....	125
5.1	Diphenylphosphino-Cyclophane	125
5.1.1	Through-space P,F-Kopplungen.....	125
5.1.2	NMR-spektroskopische Bestimmung der Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor	127
5.1.3	Lösungsmittelabhängigkeit der through-space P,F-Kopplungen.....	130
5.1.4	Through-space P,C- und P,H-Kopplungen.....	130
5.2	Chalkogen-Phosphor(V)-Verbindungen	134
6	ZUSAMMENFASSUNG	137
7	EXPERIMENTELLER TEIL	141

7.1	Allgemeine Angaben	141
7.1.1	Spezielle Arbeitstechniken	141
7.1.2	Lösungsmittel und Chemikalien	141
7.1.3	Chromatographische Methoden.....	142
7.1.4	Analytische Methoden	142
7.1.5	NMR-Spektroskopie	143
7.2	Synthese.....	147
7.2.1	Synthese von 2-Brom-1,4-dimethylbenzol (95)	147
7.2.2	Synthese von 1-Brom-3,5-dimethylbenzol (96)	147
7.2.3	Synthese von 2-Fluor-1,3-dimethylbenzol (97)	147
7.2.4	Synthese von 2-Fluor-1,4-dimethylbenzol (98)	148
7.2.5	Synthese der Benzylbromide 55, 59, 57 und 54	148
7.2.6	Synthese der Isothiuroniumsalze 61, 63 und 62	149
7.2.7	Synthese der Benzylthiole 56, 52 und 58	150
7.2.8	Synthese der Dithia[3.3]cyclophane 42, 43-46, 47, 48, 51 und 49 bzw. 50	152
7.2.9	Synthese der Disulfone 99-102, 103, 104, 105 und 106 bzw. 107	156
7.2.10	Synthese der [2.2]Cyclophane 64, 65, 66, 67, 69, 70 und 71 durch Sulfonpyrolyse	159
7.2.11	Synthese von X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (40) bzw. (41) , X = 13, 15	162
7.2.12	Synthese von 4-Brom[2.2]paracyclophan (82)	164
7.2.13	Synthese von 4,X-Dibrom[2.2]paracyclophan (73), (81) und (74) , X = 12, 13, 16	164
7.2.14	Isomerisierung von 4,12-Dibrom[2.2]paracyclophan (73) zu 4,16-Dibrom- [2.2]paracyclophan (74)	165
7.2.15	Synthese der diphenylphosphinosubstituierten Cyclophane 17, 18, 20, 21, 19, 25-28, 24, 30-32, 29, 5, 33, 34, 35, 22 bzw. 23	165
7.2.16	Synthese von 15-Diphenylphosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara- cyclophan (36)	173
7.2.17	Synthese von 15-Diphenylthiophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]meta- paracyclophan (37)	174
7.2.18	Synthese von 15-Diphenylselenophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]meta- paracyclophan (38)	174
7.2.19	Synthese von 13-Diphenylphosphinyl-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (39)	175
7.2.20	Synthese von 2,5-Dimethylphenyl-diphenyl-phosphin (91)	176
7.2.21	Synthese von 2,5-Dimethylphenyl-diphenyl-phosphinoxid (114)	177
7.2.22	Synthese von 2,5-Dimethylphenyl-diphenyl-phosphinsulfid (115)	178
7.2.23	Synthese von 2,5-Dimethylphenyl-diphenyl-phosphinselenid (116)	179

7.3	NMR-Spektroskopie	180
7.3.1	Bromierte Cyclophane	180
7.3.1.1	Bromierte Metaparacyclophane	180
7.3.1.1.1	X-Brom-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (47) bzw. (48) , X = 15, 17	180
7.3.1.1.2	X-Brom-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (49) bzw. (50) , X = 15, 17	183
7.3.1.1.3	X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (69) bzw. (70) , X = 13, 15	184
7.3.1.1.4	X-Brom[2.2]metaparacyclophan (67) bzw. (68) , X = 13, 15	187
7.3.1.1.5	X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (40) bzw. (41) , X = 13, 15 ..	189
7.3.1.2	Bromierte Paracyclophane	191
7.3.1.2.1	5-Brom-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (42)	191
7.3.1.2.2	5-Brom-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (43)-(46) , X = 14, 15, 17, 18...	193
7.3.1.2.3	4-Brom-X-fluor[2.2]paracyclophan (64)-(66) , X = 12, 13, 16	197
7.3.1.2.4	4,X-Dibrom[2.2]paracyclophan (73) , (81) und (74) , X = 12, 13, 16	200
7.3.1.3	Bromierte Metacyclophane	203
7.3.1.3.1	<i>syn</i> -6-Brom-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (51)	203
7.3.1.3.2	<i>anti</i> -5-Brom-16-fluor[2.2]metacyclophan (71)	204
7.3.2	Diphenylphosphino-Cyclophane	205
7.3.2.1	Metaparacyclophane	206
7.3.2.1.1	X-Diphenylphosphino-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (17) bzw. (18) , X = 15, 17	206
7.3.2.1.2	13-Diphenylphosphino[2.2]metaparacyclophan (19)	210
7.3.2.1.3	X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (20) bzw. (21) , X = 13, 15	212
7.3.2.1.4	Gemisch von X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9- dien (22) bzw. (23) , X = 13, 15 und 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9- dien (78)	217
7.3.2.2	Paracyclophane	221
7.3.2.2.1	5-Diphenylphosphino-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (24)	221
7.3.2.2.2	5-Diphenylphosphino-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (25)-(28) , X = 14, 15, 16, 17, 18	223
7.3.2.2.3	4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (29)	231
7.3.2.2.4	4-Diphenylphosphino-X-fluor[2.2]paracyclophan (30)-(32) , X = 12, 13, 16	233
7.3.2.2.5	4,12-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (33)	239
7.3.2.2.6	4,16-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (5)	241
7.3.2.3	Metacyclophane	243
7.3.2.3.1	<i>syn</i> -6-Diphenylphosphino-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (34)	243
7.3.2.3.2	<i>anti</i> -5-Diphenylphosphino-16-fluor[2.2]metacyclophan (35)	244

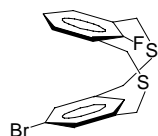
7.3.3	Chalkogen-Phosphor(V)-Metaparacyclophane.....	246
7.3.3.1	15-Diphenylphosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (36)	246
7.3.3.2	15-Diphenylthiophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (37) ...	248
7.3.3.3	15-Diphenylselenophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara- cyclophan (38)	251
7.3.3.4	13-Diphenylphosphinyl-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (39)	254
8	ANHANG	257
8.1	¹ H-Substituenteneffekte von Brom in <i>p</i> -Xylol	257
8.2	¹ H-Substituenteneffekte verschiedener Phosphorsubstituenten in <i>p</i> -Xylol	257
8.3	Röntgenstrukturanalytische Daten.....	258
8.3.1	15-Diphenylphosphino-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (17)	258
8.3.2	13-Diphenylphosphino-[2.2]metaparacyclophan (19)	260
8.3.3	13-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (20)	262
8.3.4	5-Diphenylphosphino[3.3]paracyclophan (24)	264
8.3.5	4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (29)	266
8.3.6	<i>syn</i> -6-Diphenylphosphino-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (34)	268
8.3.7	15-Diphenylphosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (36)	270
8.3.8	15-Diphenylthiophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (37) ...	273
8.3.9	15-Diphenylselenophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara- cyclophan (38)	275
9	LITERATURVERZEICHNIS.....	279

Metacyclophane:



83

syn-9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan



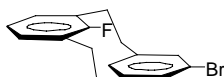
51

syn-6-Brom-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan



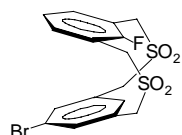
84

anti-8-Fluor[2.2]metacyclophan



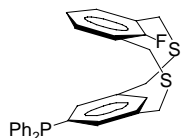
71

anti-5-Brom-16-fluor[2.2]metacyclophan



106

syn-6-Brom-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-*S,S,S',S'*-tetraoxid



34

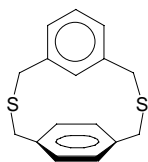
syn-6-Diphenylphosphino-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan



35

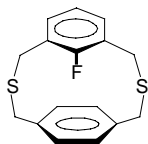
anti-5-Diphenylphosphino-16-fluor[2.2]meta-
cyclophan

Metaparacyclophane:



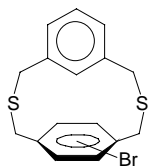
76

2,11-Dithia[3.3]metaparacyclophan



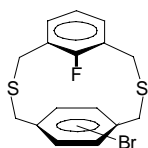
75

9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-
cyclophan



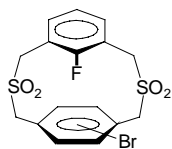
49 (X = 15), **50** (X = 17)

X-Brom-2,11-dithia[3.3]metapara-
cyclophan



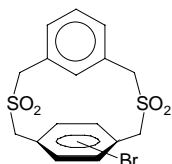
47 (X = 15), **48** (X = 17)

X-Brom-9-fluor-2,11-dithia[3.3]meta-
paracyclophan



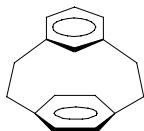
X-Brom-9-fluor-2,11-dithia[3.3]meta-
paracyclophan-*S,S,S',S'*-tetraoxid

103 ($X = 15$), **104** ($X = 17$)



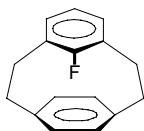
X-Brom-2,11-dithia[3.3]metapara-
cyclophan-*S,S,S',S'*-tetraoxid

105 ($X = 15$), **107** ($X = 17$)



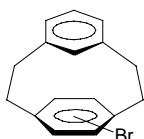
[2.2]Metaparacyclophan

72



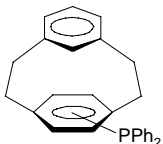
8-Fluor[2.2]metaparacyclophan

77



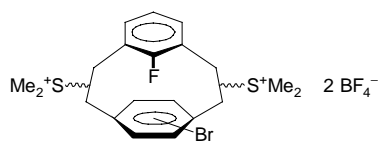
X-Brom[2.2]metaparacyclophan

67 ($X = 13$), **68** ($X = 15$)



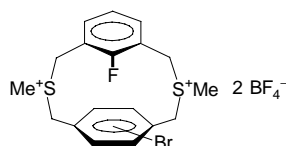
X-Diphenylphosphino[2.2]metapara-
cyclophan

19 ($X = 13$), **85** ($X = 15$)



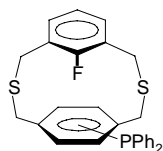
112 (X = 13), **113** (X = 15)

Bis(sulfonium)-fluoroborat von
X-Brom-8-fluor-Y,Z-bis(methylthio)-
[2.2]metaparacyclophan (Y = 1 oder
2, Z = 9 oder 10)



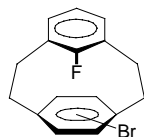
108 (X = 15), **109** (X = 17)

Bis(sulfonium)-fluoroborat von
X-Brom-9-fluor-2,11-dithia[3.3]meta-
paracyclophan



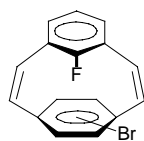
17 (X = 15), **18** (X = 17)

X-Diphenylphosphino-9-fluor-2,11-
dithia[3.3]metaparacyclophan



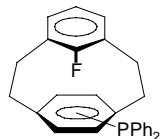
69 (X = 13), **70** (X = 15)

X-Brom-8-fluor[2.2]metapara-
cyclophan



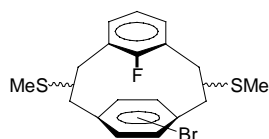
40 (X = 13), **41** (X = 15)

X-Brom-8-fluor[2.2]metapara-
cyclophan-1,9-dien



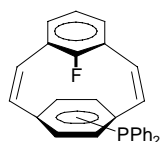
20 (X = 13), **21** (X = 15)

X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]-
metaparacyclophan



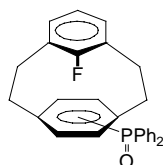
110 (X = 13), **111** (X = 15)

X-Brom-8-fluor-Y,Z-bis(methylthio)-
[2.2]metaparacyclophan (Y = 1 oder
2, Z = 9 oder 10)



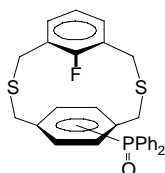
22 (X = 13), **23** (X = 15)

X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]-
metaparacyclophan-1,9-dien



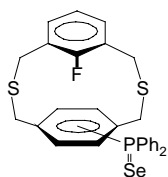
39 (X = 13), **90** (X = 15)

X-Diphenylphosphinyl-8-fluor[2.2]-
metaparacyclophan



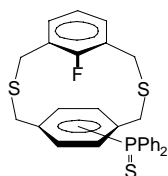
36 (X = 15), **87** (X = 17)

X-Diphenylphosphinyl-9-fluor-2,11-
dithia[3.3]metaparacyclophan



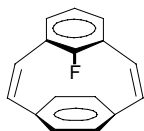
38 (X = 15), **89** (X = 17)

X-Diphenylselenophosphinyl-9-fluor-
2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan



X-Diphenylthiophosphinyl-9-fluor-
2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan

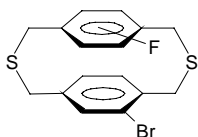
37 (X = 15), **88** (X = 17)



8-Fluor[2.2]metaparacyclophan-
1,9-dien

78

Paracyclophane:



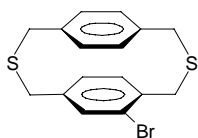
5-Brom-X-fluor-2,11-dithia[3.3]para-
cyclophan

43 (X = 14; pseudo-*para*)

44 (X = 15; pseudo-*meta*)

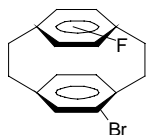
45 (X = 17; pseudo-*gem*)

46 (X = 18; pseudo-*ortho*)



5-Brom-2,11-dithia[3.3]para-
cyclophan

42

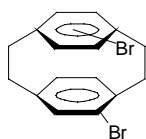


4-Brom-X-fluor[2.2]paracyclophan

64 (X = 12; pseudo-*para*)

65 (X = 13; pseudo-*meta*)

66 (X = 16; pseudo-*ortho*)

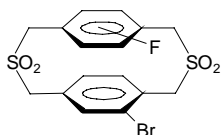


4,X-Dibrom[2.2]paracyclophan

73 (X = 12; pseudo-*para*)

81 (X = 13; pseudo-*meta*)

74 (X = 16; pseudo-*ortho*)



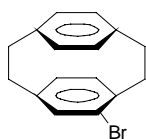
5-Brom-X-fluor-2,11-dithia[3.3]para-
cyclophan-S,S,S',S'-tetraoxid

99 (X = 14; pseudo-*para*)

100 (X = 15; pseudo-*meta*)

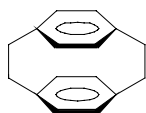
101 (X = 17; pseudo-*gem*)

102 (X = 18; pseudo-*ortho*)



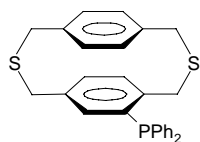
4-Brom[2.2]paracyclophan

82



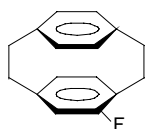
[2.2]Paracyclophan

86



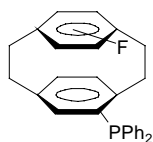
24

5-Diphenylphosphino-2,11-dithia[3.3]-
paracyclophan



80

4-Fluor[2.2]paracyclophan

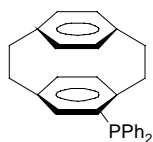


4-Diphenylphosphino-X-fluor[2.2]-
paracyclophan

30 (X = 12; pseudo-*para*)

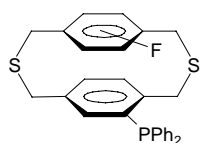
31 (X = 13; pseudo-*meta*)

32 (X = 16; pseudo-*ortho*)



29

4-Diphenylphosphino[2.2]para-
cyclophan



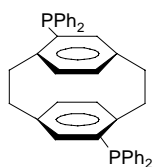
5-Diphenylphosphino-X-fluor-2,11-
dithia[3.3]paracyclophan

25 (X = 14; pseudo-*para*)

26 (X = 15; pseudo-*meta*)

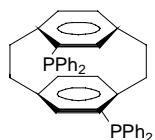
27 (X = 17; pseudo-*gem*)

28 (X = 18; pseudo-*ortho*)



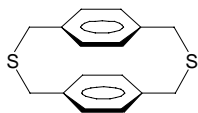
33

4,12-Bis(diphenylphosphino)[2.2]-
paracyclophan



5

4,16-Bis(diphenylphosphino)[2.2]-
paracyclophan



79

2,11-Dithia[3.3]paracyclophan

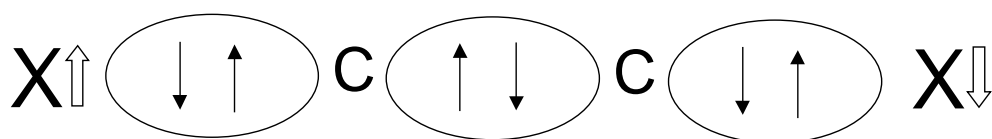
1 EINLEITUNG

Die NMR-Spektroskopie gehört heute zweifelsfrei zu den wichtigsten Methoden der Strukturaufklärung in der Chemie.* Einer der wichtigsten Parameter, den man aus der Analyse von NMR-Spektren in Lösung erhalten kann, ist die skalare Spin–Spin-Kopplung. Ihre Größe und ihr Vorzeichen geben Auskunft über die strukturelle Beziehung der koppelnden Kerne zueinander.

Die beobachtete Spin–Spin-Kopplung J kann man sich aus zwei Teilen zusammen gesetzt denken:

$$J = {}^{\text{tb}}J + {}^{\text{ts}}J$$

Der eine Anteil der Spin–Spin-Kopplung wird über die Bindungen (through bond), der andere Anteil wird durch den Raum (through space) übertragen. In Lösung wird die Kopplungsinformation weitestgehend über den sogenannten Fermikontakt und die Hund-Wechselwirkung weitergeleitet. Im untenstehenden Schema ist die Übertragung der Kopplungsinformation über die Bindungen gezeigt.

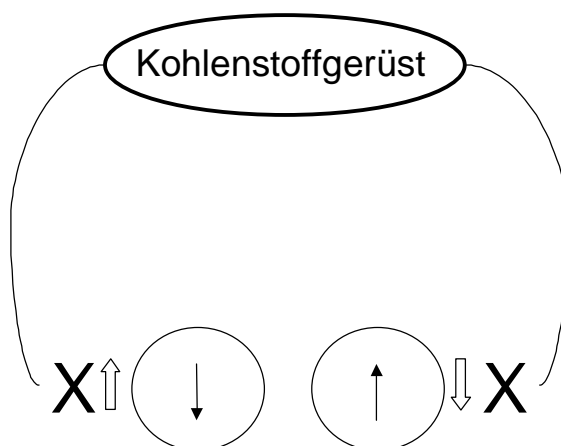


X: Koppelnde Kerne, C: Kohlenstoffgerüst,

↑: Kernspin, ↑: Elektronenspin

* Eine Recherche im Chemical Abstracts "CA File" (bis Bd.133, Stichtag 21.12.00) nach Literaturreferenzen, bei denen entweder „NMR“ oder „nuclear magnetic resonance“ im Titel, Abstract oder Index vorkam, ergab 307529 Treffer.

Sind sich die Kopplungspartner räumlich sehr nah (Abstand kleiner als etwa die Summe ihrer van-der-Waals-Radien), dann kann die Kopplung durch den Raum (through space) vermittelt werden.



X: Koppelnde Kerne, ↑: Kernspin, ↑: Elektronenspin

Die ersten vermutlichen through-space-Kopplungen wurden 1961 von Davis *et al.* zwischen ^1H -Kernen bzw. zwischen ^{19}F und ^1H beobachtet [1]. Through-space-Kopplungen, bei denen mindestens ein Kopplungspartner Fluor ist, werden sehr häufig beobachtet. Die Geometrieabhängigkeiten der through-space ^{19}F , ^{19}F -Kopplungen sind vielfach untersucht worden und gut bekannt. Neuere experimentelle Arbeiten wurden von Ernst *et al.* bzw. Mallory *et al.* veröffentlicht [2, 3], theoretische Arbeiten von Peralta *et al.* und Arnold *et al.* [4, 5].

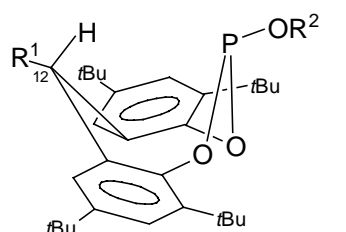
Auch in Systemen, in denen ein Kopplungspartner Phosphor ist, kann die Übertragung der Kopplungsinformation durch den Raum erfolgen. In der Literatur werden einige Beispiele für ^{31}P -Kopplungen durch den Raum gefunden [6], doch ist dieses Phänomen im Fall von Phosphor bis heute nicht systematisch untersucht worden.

Bei den in der Literatur gefundenen Beispielen handelt sich fast ausnahmslos um Verbindungen mit Phosphor in der Oxidationsstufe III.

1.1 Stand der Literatur

Through-space ^{31}P , ^1H -Kopplungen

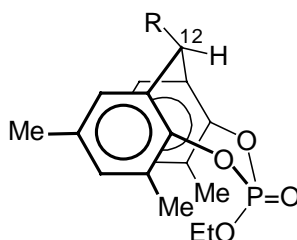
Odorisio *et al.* fanden in den 12*H*-Dibenzo[*d,g*][1,3,2]dioxaphosphocinen **1** und **2** Kopplungen zwischen Phosphor und den Protonen am Brückenkohlenstoff C-12 (2.9 bzw. 2.4 Hz) [7]. Aufgrund der ungewöhnlichen Größe von $J_{\text{P,H}}$ und der starren, bootsähnlichen Ringkonformation, bei der das freie Elektronenpaar am Phosphor zu 12-H weist, nahmen die Autoren einen Kopplungsmechanismus durch den Raum an.



1, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$

2, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$

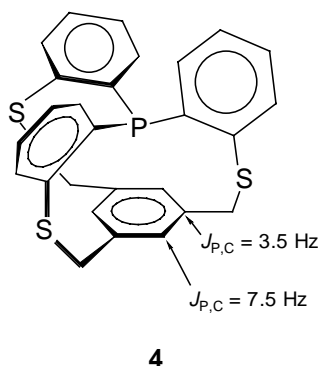
In den 12*H*-Dibenzo[*d,g*][1,3,2]dioxaphosphocinen **3** beobachteten Goddard *et al.* Phosphorkopplungen am Signal von 12-H in der Größe von 2 Hz [8]. Ungewöhnlich für diese through-space-Kopplung war hier die Oxidationsstufe 5 für den Phosphor. Die Autoren nahmen aufgrund der Molekülgeometrie (Röntgenstruktur, DNMR-Experimente) einen P,H-Kopplungsmechanismus unter der Beteiligung der freien Elektronenpaare am Sauerstoff an.



3

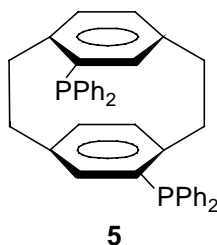
Through-space ^{31}P , ^{13}C -Kopplungen

Im *in*-Phosphaphan **4** beobachteten Pascal *et al.* zwischen dem Phosphor und den quartären bzw. tertiären Kohlenstoffen der dreifach verbrückten Benzoleinheit Kopplungen von 3.5 bzw. 7.5 Hz [9]. Aufgrund der Vielzahl der Bindungen zwischen den Kopplungspartnern wurde ein Kopplungsmechanismus über die Bindungen ausgeschlossen. Die Größen der gemessenen P,C-Kopplungen sprechen vielmehr für einen Mechanismus durch den Raum.



Substitution des dreifach überbrückten Ringes mit NH_2 oder NO_2 zeigen keine signifikanten Änderungen von $J_{\text{P,C}}$ [10].

Pye *et al.* synthetisierten den chiralen Bis(diphenylphosphino)-Liganden [2.2]Phanphos **5** [11].

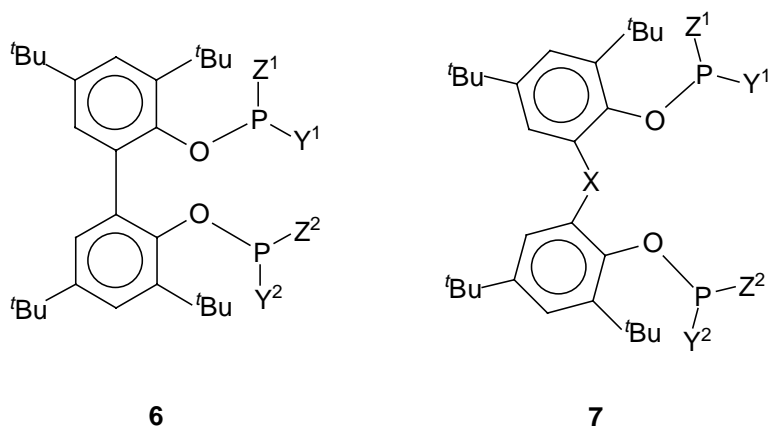


Die Autoren interpretierten das beobachtete Triplett des Signals von C-5 im protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum als $^2J_{\text{P,C-5}} = {}^6J_{\text{P,C-5}} = 4.0$ Hz.

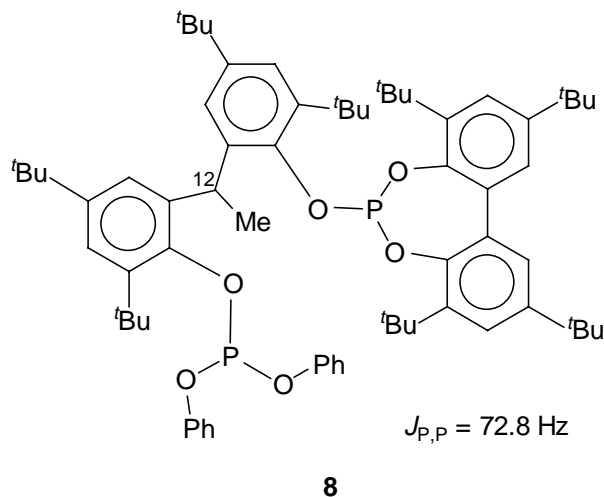
Das Triplett von C-5 könnte auch als Kopplung eines P-Atoms mit C-5 und einer "virtuellen" Kopplung mit dem zweiten Phosphor (X-Teil eines ABX-Spinsystems) erklärt werden, wenn die Phosphoratome miteinander koppeln. Die Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums von **5** nach den Regeln erster Ordnung bedarf deshalb einer Überprüfung.

^{31}P , ^{31}P -Kopplungen

Pastor *et al.* untersuchten eine Vielzahl von Bisphosphiten vom Typ **6** und **7** [12].

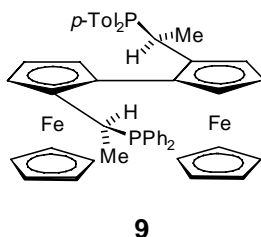


Bei **6** und **7** ($\text{X} = \text{CHCH}_3$) beobachteten sie große P,P-Kopplungen. Den größten Wert von $J_{\text{P,P}}$ zeigte die Verbindung **8** [13].

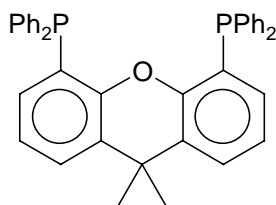


Mit Hilfe von DNMR-Experimenten, semiempirischen Rechnungen, Modellverbindungen und dem Vergleich mit röntgenstrukturanalytischen Daten konnten sie zeigen, daß **8** in Lösung eine Vorzugskonformation einnimmt, in der sich die Phosphoratome sehr nahe sind. Aufgrund der Konformation und der Größe der Kopplung gehen die Autoren von einem through-space Mechanismus aus. Die Autoren konnten auch außerordentlich große P,H- und P,C-Kopplungen am Signal des Methinbrückenprotons bzw. am Signal des Brückenkohlenstoffs C-12 beobachten ($J_{P,12-H} = 20.5$ Hz bzw. $J_{P,C-12} = 11.4$ und 26.9 Hz).

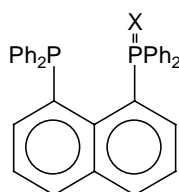
Sawamura *et al.* beobachteten in chiralen Bis[1-diarylphosphino)ethyl]-1,1''-biferrocenen große P,P-Kopplungen der durch sieben Bindungen getrennten Kerne [14]. Im Fall des unsymmetrisch substituierten Biferrocens **9** betrug $J_{P,P} = 22.0$ Hz. Die Autoren führten die großen Werte von $J_{P,P}$ auf die Nähe der Phosphoratome zurück, die durch eine Verdrillung um die Ferrocen-Ferrocen-Bindung zustande kommt.



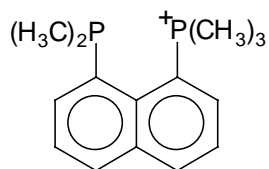
Hillebrand *et al.* zeigten, daß im 4,5-Bis(diphenylphosphino)xanthen **10** eine große P,P-Kopplung ($J_{P,P} = 27.3$ Hz) existiert [15]. Die Autoren analysierten das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum als X-Teil eines ABX-Spin-Systems, doch beachteten sie bei der Simulation anscheinend nicht den Einfluß von $\Delta\delta(^{31}\text{P}^{12}\text{C}-^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ auf das Aussehen des X-Teils.

**10**

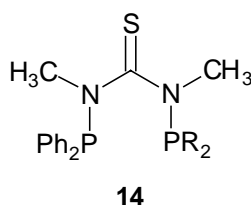
Karaçar *et al.* synthetisierten in 1,8-Position phosphortragende Naphthaline. Für die Naphthaline **11** und **12** wurden P,P-Kopplungen von 43 bzw. 53 Hz gefunden [16]. Im Fall der Selenophosphinyl-Verbindung wurde eine ungewöhnlich große $J_{\text{Se,P}}$ über fünf Bindungen von 54 Hz beobachtet. Leider wurde nicht versucht, die P,P-Kopplung im interessanten 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin zu bestimmen.

**11**, X = S**12**, X = Se

Im 1,8-diphosphor-substituierten Naphthalin **13** fanden Costa *et al.* auffällig große P,H-, P,C- und P,P-Kopplungen zwischen dem Phosphin-Phosphor und den Atomen der Phosphonium-Gruppe ($J_{\text{P,CH}_3} = 5.6$ Hz, $J_{\text{P,CH}_3} = 25.9$ Hz und $J_{\text{P,P}} = 15.3$ Hz) [17].

**13**

Auch Gruber *et al.* beobachteten in phosphorsubstituierten *N,N'*-Dimethylthioharnstoff-Verbindungen **14** mit R = F, Me und OMe große P,P-Kopplungen ($J_{P,P} = 105\text{--}110\text{ Hz}$) [18]. Sie vermuteten, daß aufgrund der Größe von $J_{P,P}$ die Kopplung durch den Raum erfolgen müsse.



Through-space ^{31}P , ^{19}F -Kopplungen

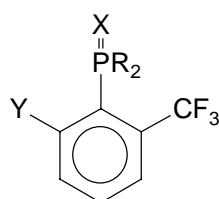
Through-space P,F-Kopplungen sind in der Literatur weitaus häufiger beschrieben als P,H-, P,C- oder P,P-Kopplungen.

So ist eine Reihe von phosphorsubstituierten *ortho*-Trifluormethylbenzolen in der Literatur zu finden, die auffallend große P,F-Kopplungen zeigen (**Tab. 1**). Obwohl in diesen Verbindungen nur vier Bindungen zwischen den Koplungspartnern liegen, scheint der Anteil der Spin–Spin-Kopplung, der durch den Raum übertragen wird, wesentlich größer zu sein als der through-bond-Anteil. In Tri(3-fluorphenyl)phosphin sind die Kerne ebenfalls über vier Bindungen getrennt, doch für eine through-space-Kopplung zu weit voneinander getrennt. De Ketelaere *et al.* bestimmten für $^4J_{P,F}$ einen Wert von 0.6 Hz [19].

Es stellt sich natürlich die Frage, inwieweit eine *ortho*-ständige CF_3 -Gruppe die Stellung der PR_2 -Gruppe relativ zur Ringebeine des *ortho*-Trifluormethylphenylrestes verändert. Eine Änderung der Vorzugskonformation insbesondere in der Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor sollte sowohl auf die through-bond- als auch through-space-Kopplungen einen Einfluß haben. So vergrößert sich die through-bond Kopplung zwischen ^{31}P und dem Proton in *meta*-Position bei *ortho*-Methylierung von 1.5 Hz in Triphenylphosphin [20] auf $^4J_{P,5-H} = 4.5\text{ Hz}$ in 2-Tolyl-diphenylphosphin [21].

Deutlich wird dies auch beim Vergleich der P,F-Kopplungen der *ortho*-mono- mit den *ortho*-bis-trifluormethyl-substituierten Phosphenen. $J_{P,F}$ ist (bei gleichem R) in den Monotrifluormethyl-Verbindungen größer als in den *ortho*-disubstituierten. Die Ausnahme bildet die PH₂-Gruppe bei der $J_{P,F}$ bei Einführung der zweiten CF₃-Gruppe nahezu unverändert bleibt.

Beckett *et al.* beobachteten in phosphor(III)-substituierten *ortho*-Trifluormethylbenzolen, daß $J_{P,F}$ abhängig von der Art der Substitution am Phosphor ist [22]. So nimmt $J_{P,F}$ in der Reihe der Halogene von Fluor über Chlor zu Brom (**Tab. 1**: X = freies Elektronenpaar, Y = H und R = F, Cl bzw. Br) zu. Nach der Oxidation mit Sauerstoff oder Schwefel (X = O, S) zeigten diese Verbindungen keine P,F-Kopplungen mehr. Schaefer *et al.* konnten für $J_{P,F}$ in 2-Trifluormethyl-phenyldifluorphosphin ein positives Vorzeichen bestimmen.

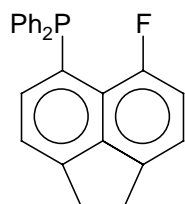


Tab. 1: $J_{P,F}$ in *ortho*-Trifluormethylbenzolen

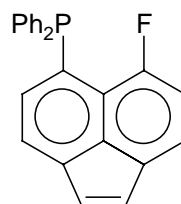
X	Y	R	$J_{P,F}$ [Hz]	Literatur
freies Elektronenpaar	CF ₃	H	29.4	[23]
freies Elektronenpaar	CF ₃	F	47.5	[24]
freies Elektronenpaar	CF ₃	Cl	61.0	[23]
freies Elektronenpaar	CF ₃	-OCH ₂ CH ₂ O-	35.1	[25]
freies Elektronenpaar	H	H	29.6	[22]
freies Elektronenpaar	H	F	+68.3	[26]
freies Elektronenpaar	H	Cl	85.2	[26]
freies Elektronenpaar	H	Br	88	[22]
freies Elektronenpaar	H	Et ₂ N	43	[22]

X	Y	R	$J_{P,F}$ [Hz]	Literatur
freies Elektronenpaar	H	Ph	53.4	[27]
freies Elektronenpaar	H	2-Trifluormethylphenyl	55	[27]
freies Elektronenpaar	H	2-Methoxyphenyl	95.3	[28]
O	H	2-Trifluormethylphenyl	0	[29]
Se	H	2-Trifluormethylphenyl	0	[29]

Mallory *et al.* fanden in den 1-Diphenylphosphino-8-fluornaphthalinen **15** und **16** sehr große P,F-Kopplungen [3].

**15**

$$J_{P,F} = 144.1 \text{ Hz}$$

**16**

$$J_{P,F} = 130.1 \text{ Hz}$$

Die Autoren korrelierten die berechnete P,F-Abstände von **15** und **16** mit $J_{P,F}$, vernachlässigten aber bei ihrer Diskussion die Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor.

Der Einfluß des freien Elektronenpaares am Phosphor(III) auf die P,H- und P,C-Kopplungen innerhalb eines benzyllischen Systems ist bekannt. So konnten Schaefer *et al.* anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 2-(Diphenylphosphino)benzaldehyd und Triphenylphosphin zeigen, daß besonders $^2J_{P,C}$, aber auch $^3J_{P,H}$ und $^4J_{P,H}$ auf eine Änderung der Orientierung des freien Elektronenpaares reagieren [30].

1.2 Problemstellung

Hier ergeben sich natürlich Fragen:

Welchen Einfluß hat die Stellung des freien Elektronenpaares auf through-space P,H-, P,C-, und P,F-Kopplungen, und existiert eine Abstandsabhängigkeit der through-space-Kopplungen, ähnlich wie zwischen Fluorkernen?

Um diese Fragestellung zu beantworten, ist zunächst die Wahl der geeigneten phosphor(III)- und fluorsubstituierten Systeme notwendig. Die in 1,8-Position substituierten Naphthaline wie z.B. **15** und **16** stellen zwar einfache Systeme dar, bei denen große P,F-Kopplungen beobachtet werden, doch kann der through-bond-Anteil der gemessenen Spin–Spin-Kopplungen wahrscheinlich nicht vernachlässigt werden. Außerdem bieten diese Systeme kaum die Möglichkeit der Studie von through-space P,H- und P,C-Kopplungen.

Ernst *et al.* zeigten, daß difluorsubstituierte Meta-, Metapara- und Paracyclophansysteme mit einem Fluoratom pro aromatischem Ring für die Untersuchung von through-space ^{19}F , ^{19}F -Kopplungen sehr geeignet sind [2, 31, 32, 33]. Hier sind die koppelnden Kerne über mindestens sieben Bindungen voneinander getrennt, und die substituierten Ringebenen sind annähernd parallel zueinander. Aufgrund dieser Anordnung kann eine Spin–Spin-Kopplung über die Bindungen ausgeschlossen werden.

Durch Variation der Brückenordnung und der Brückenlänge sollten die Abstände zwischen den koppelnden Kerne verändert werden können. Gleichzeitig sollte eine Änderung in der Brückenordnung und/oder Brückenlänge die Konformation des Phosphorsubstituenten durch sterische Wechselwirkungen mehr oder weniger beeinflussen.

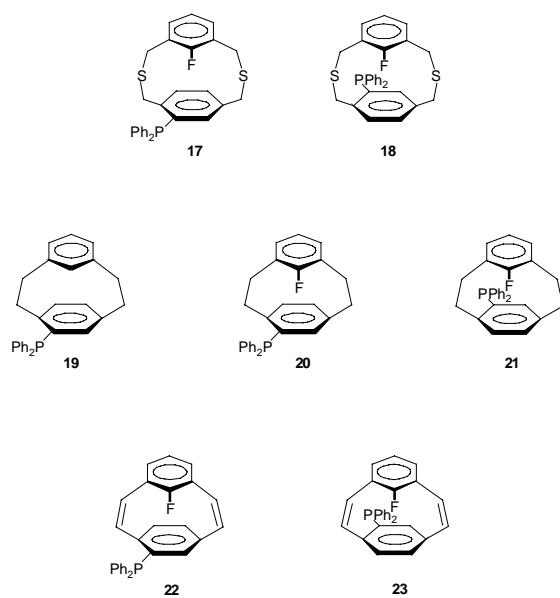
Die zu dieser Studie von through-space P,H-, P,C- und P,F-Spin-Spin-Kopplungen ausgewählten Meta-, Metapara- und Paracyclophane tragen den Phosphorsubstituenten auf der einen Seite des Cyclophansystems und sind am gegenüberliegenden Ring mit Fluor substituiert. Weiter sollten nichtfluorierte phosphorhaltige Cyclophane synthetisiert werden, um den Einfluß von Substituenten auf die through-space P,H- und P,C-Kopplung zu untersuchen.

Die Substituenten am Phosphor sollten unverändert bleiben, um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten zu erhalten. So wurde die Diphenylphosphino-Gruppe gewählt, da der Phosphor mit Phenylresten relativ oxidationsunempfindlich schien und außerdem als Reagenz in der Form von Chlor-diphenylphosphin kommerziell erhältlich war.

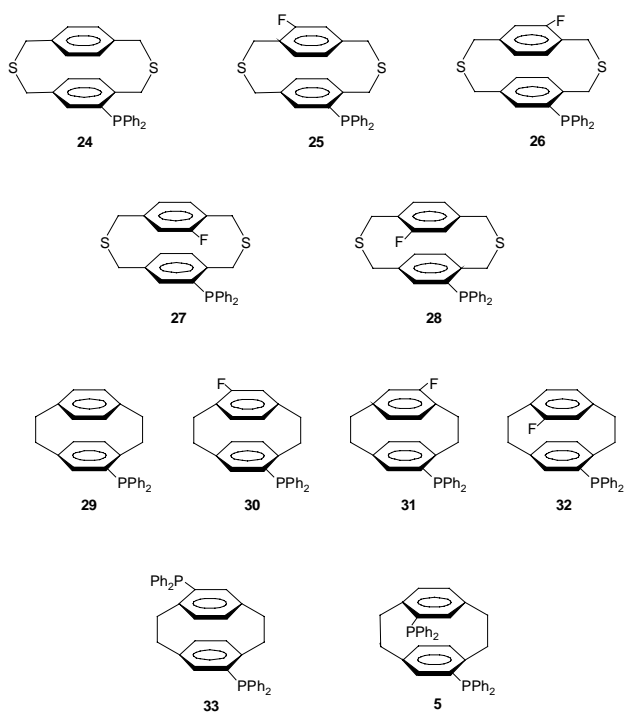
Da in der Literatur ausnahmslos über through-space P,F-Kopplungen von Phosphor in der dreiwertigen Oxidationsstufe berichtet wird, scheint es wichtig auch phosphor(V)-substituierte Fluor-Verbindungen hinsichtlich der through-space P,F-Kopplung zu untersuchen, um genauere Kenntnisse über den Mechanismus der Spin-Spin-Kopplungen durch den Raum zu erhalten.

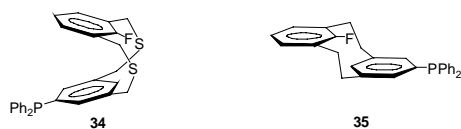
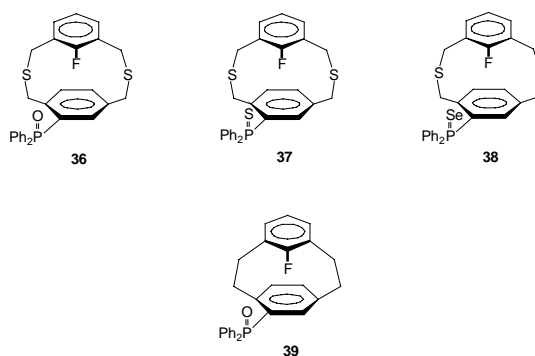
In den nachfolgenden Formelschemata sind die ausgewählten Substanzen gezeigt, die ausschließlich für diese Arbeit synthetisiert wurden. Mit Ausnahme des Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophans **5** [11] waren alle hier dargestellten phosphorsubstituierten Cyclophane unbekannt.

Phosphor(III)substituierte Metaparacyclophane



Phosphor(III)substituierte Paracyclophane



Phosphor(III)substituierte Metacyclophane**Phosphor(V)substituierte Paracyclophane**

Die ermittelten through-space P,F-, P,H- und P,C-Kopplungen sollen anschließend mit berechneten Molekülgeometrien (MMFF94 [34]) und Daten aus der Röntgenstrukturanalyse korreliert werden. Hier scheint insbesondere die Kenntnis der Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor als auch der Abstände der koppelnden Kerne sehr wichtig zu sein.

1.3 Nomenklatur der Cyclophane

Für die in dieser Arbeit vorkommenden Cyclophane wurde die Nomenklatur nach Vögtle und Neumann [35] verwendet. Das Cyclophangerüst wird hierbei als Stammsystem gewählt und die Numerierung nach **Abb. 1** vorgenommen.

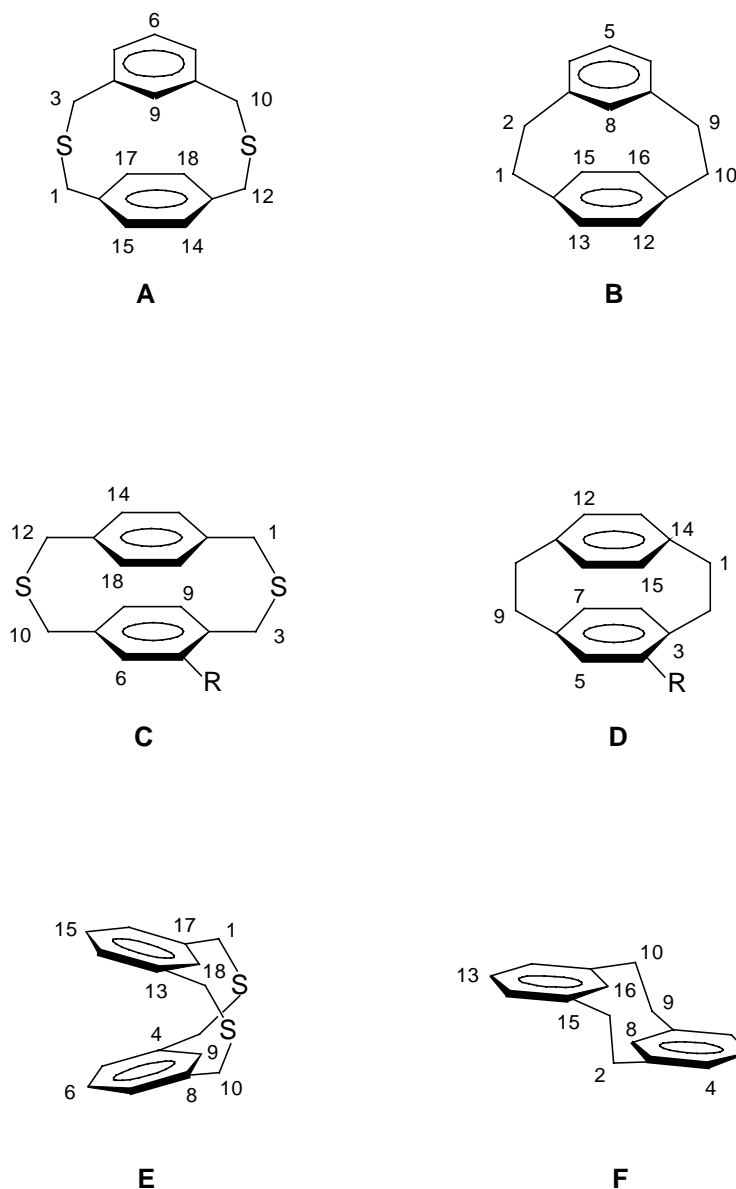


Abb. 1: Numerierung der Dithia[3.3]metaparacyclophane (**A**), [2.2]Metaparacyclophane (**B**), Dithia[3.3]paracyclophane (**C**), [2.2]Paracyclophane (**D**), Dithia[3.3]metacyclophane (**E**) und [2.2]Metacyclophane (**F**)

Bei den *syn*-Metacyclophanen befinden sich die entsprechenden Ringteile auf derselben Seite der Brücke (**E** in **Abb. 1**), bei den *anti*-Metacyclophanen liegen sie auf der entgegengesetzten Seite (**F** in **Abb. 1**).

Die *syn/anti*-Benennung der Brückenprotonen bezieht sich auf den Substituenten (**Abb. 2**). Bei Disubstitution, d. h. bei jeweils einem Substituenten pro aromatischen Ring, bezieht sich diese Bezeichnung auf den Substituenten, der in derselben Cyclophanhälfte liegt.

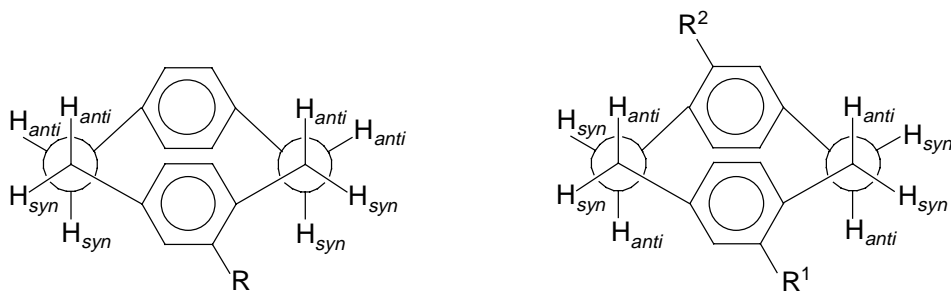


Abb. 2: *syn/anti*-Bezeichnung der Brückenprotonen

Bei den Meta- und Metaparacyclophanen bezieht sich die Angabe der *syn/anti*-Orientierung der Brückenprotonen auf die intraanulare Position zwischen den Brücken (**Abb. 3**).

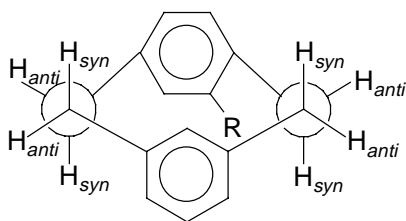


Abb. 3: *syn/anti*-Bezeichnung der Brückenprotonen in *meta*-überbrückten Cyclophanen

2 SYNTHESE

Die untersuchten diphenylphosphin-substituierten Cyclophane wurden aus dem jeweiligen bromierten Cyclophan durch Metall-Halogen-Austausch und anschließende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphin synthetisiert. Die Chalkogen-Derivate der Diphenylphosphinylcyclophane wurden durch Oxidation der entsprechenden Phosphine erhalten.

2.1 Synthese der bromierten Cyclophane

Um in den Ringen unterschiedlich bromsubstituierte [2.2]Cyclophane herzustellen, bietet sich der Weg über die Dithia[3.3]cyclophane an, die durch eine Kondensationsreaktion der beiden Ringhälften unter Hochverdünnung aufgebaut werden (Kap. 2.1.1).

Die Dithiacyclophane sollten in Bezug auf die in dieser Arbeit untersuchten durch-den-Raum-Kopplungen ebenfalls eine interessante Verbindungs-klasse darstellen, da die beiden Cyclophanringe im Vergleich zu den [2.2]Cyclophanen um ein weiteres Brückenatom voneinander getrennt sind.

Die Extrusion des Schwefels erfolgte bei der Synthese der [2.2]Cyclophane durch Vakuumpyrolyse der mit H_2O_2 oxidierten Dithiaverbindungen (Kap. 2.1.2). Die bromierten 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-diene **40** bzw. **41** wurden nach einer Methode von Boekelheide *et al.* [36] erhalten (Kap. 2.1.3).

2.1.1 Synthese der Brom-2,11-dithia[3.3]cyclophane

Die Synthese des 2,11-Dithia[3.3]cyclophangerüsts erfolgte in Anlehnung an die lange bekannte Methode von Vögtle [37, 38] durch Kupplung eines Bis(mercaptomethyl)benzols mit einem α,α' -Dihalogen-xylol unter Beachtung des Verdünnungsprinzips (**Abb. 4**). Die so dargestellten Brom-2,11-dithia[3.3]cyclophane **42**, **43-46**, **47** bzw. **48**, **49** bzw. **50** und **51** waren in der Literatur unbekannt (**Abb. 5**).

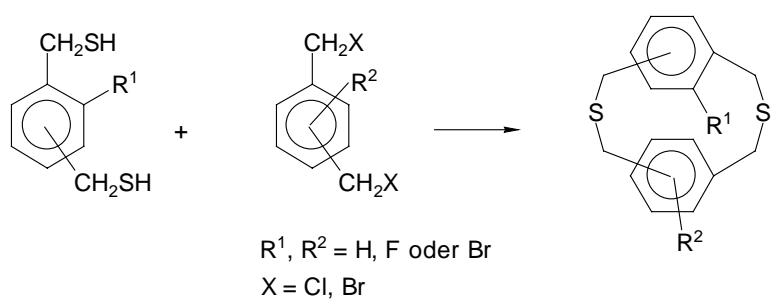


Abb. 4: Synthese der 2,11-Dithia[3.3]cyclophane

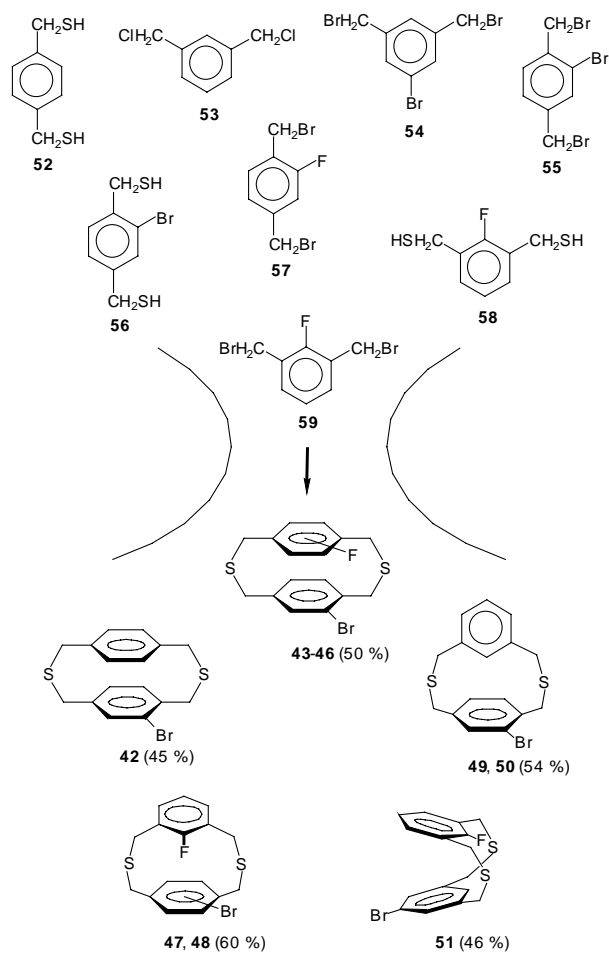


Abb. 5: Synthese (Ausbeute) der 2,11-Dithia[3.3]cyclophane **42**, **43-46**, **47** bzw. **48**, **49** bzw. **50** und **51**

Die Kupplung des Dithiols **56** mit dem Benzylbromid **57** ergab ein 5:8:4:6-Gemisch von 5-Brom-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**43**)-(46) (X = 14, 15, 17, 18). Die einzelnen Isomere (pseudo-*para* **43**, pseudo-*meta* **44**, pseudo-*geminal* **45** und pseudo-*ortho* **46**) konnten im Gemisch vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (Kap. 3.1.2.2). Bei der Reaktion von **56** mit **59** entstanden die Metaparacyclophane **47** und **48**. Sie unterscheiden sich in der relativen Orientierung der Substituenten Fluor und Brom. Im *syn*-Isomer **47** befinden sich beide Substituenten auf derselben Seite, im *anti*-Isomer **48** liegen sie auf der entgegengesetzten Seite des Cyclophangerüsts. In CDCl₃-Lösung bei Raumtemperatur liegt ein 2:3-Gemisch (**47**:**48**) vor (Kap. 3.1.1.1).

Die zur Kupplung zu den 2,11-Dithia[3.3]cyclophanen benötigten Benzylhalogenide waren in der Literatur bekannt (**54** [39], **57** [32], **59** [40], **55** [41]) bzw. waren kommerziell erhältlich (**53**). Die zur Synthese der Dithiacyclen nötigen Dithiole **56**, **58** und **52** wurden aus den Benzylbromiden **55**, **59** bzw. -chlorid **60** über die entsprechenden Isothiouroniumsalze **61**, **62** und **63** in sehr guten Ausbeuten synthetisiert (**Abb. 6**). Sie waren bis auf **56** literaturbekannt (**52** [42], **58** [43]).

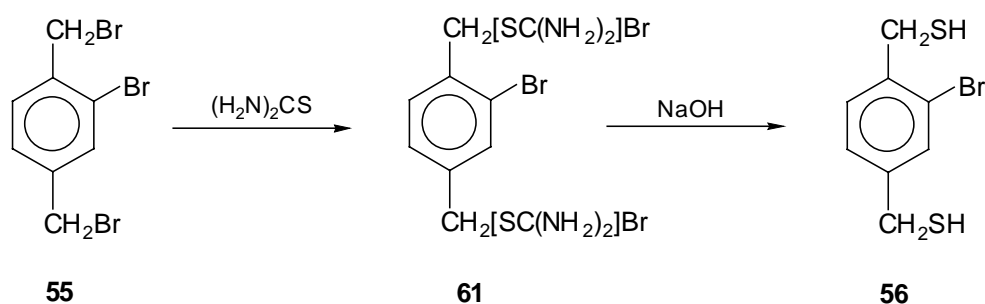


Abb. 6: Synthese der Dithiole

2.1.2 Synthese der Brom[2.2]cyclophane durch Sulfonpyrolyse

Die Brom[2.2]cyclophane **64-66**, **67** bzw. **68**, **69** bzw. **70** und **71** wurden durch Sulfonpyrolyse der entsprechenden mit H_2O_2 oxidierten 2,11-Dithia[3.3]cyclophane erhalten (**Abb. 7**).

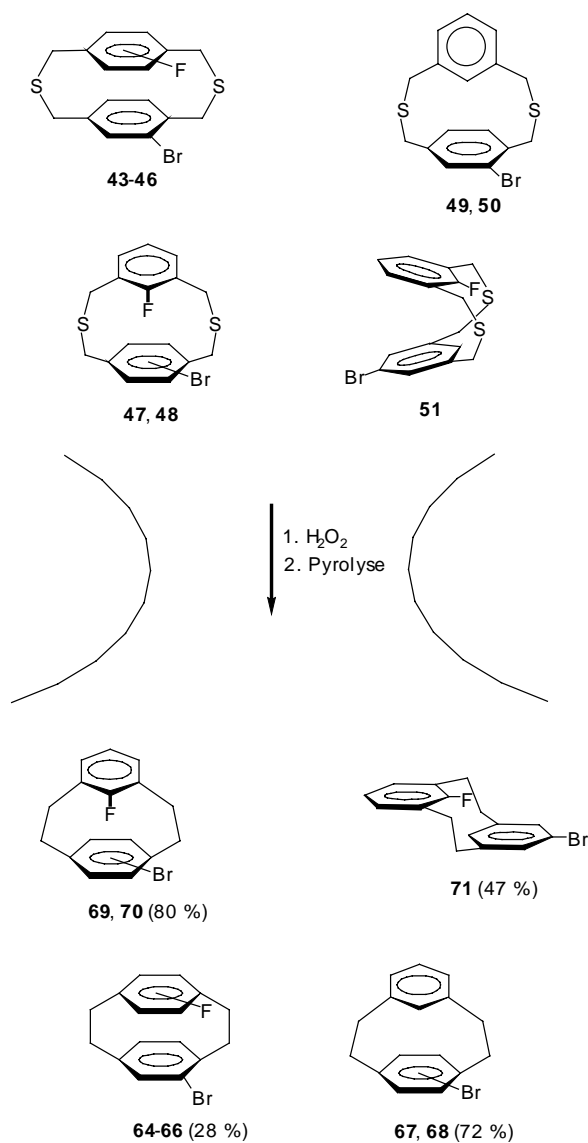


Abb. 7: Sulfonpyrolyse (Ausbeute) der oxidierten 2,11-Dithia[3.3]cyclophane

Die aus dem 5:8:4:6-Gemisch von **43-46** entstandenen 4-Brom-X-fluor-[2.2]paracyclophane **64-66** ($X = 12, 13, 16$) lagen im Verhältnis 2:5:2 vor (^1H u. ^{19}F -NMR). Das Isomer mit dem für die NMR-Studie von through-space Phosphor-Kopplungen interessanten pseudo-*geminalen* Substitutionsmuster entstand leider nicht.

Vielmehr wurde das pseudo-*meta*-Isomer **65** auf Kosten des pseudo-*geminalen* Isomers gebildet. Bedingt durch den radikalischen Zweistufen-Mechanismus [44] ist zwischenzeitlich die Drehbarkeit der Ringe um die $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^3)$ -Bindung gegeben, so daß das sterisch ungünstigere pseudo-*geminale* Isomer durch eine 180° -Drehung der Phenylringe in das sterisch günstigere pseudo-*meta*-Isomer **65** überführt wird.

Die [2.2]Metaparacyclophane **69, 70** und **67, 68** liegen in CDCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur im Verhältnis 3:2 bzw. 9:1 vor.

Cram und Hefelfinger [45] erhielten **67** und **68** (neben 4-Brom[2.2]metaparacyclophan, welches schlecht abzutrennen war) aus der Reaktion von Brom mit [2.2]Metaparacyclophan **72** in 42 %iger Ausbeute. Die Autoren fanden in CDCl_3 -Lösung dasselbe Isomerenverhältnis von **67, 68**, konnten aber das Gemisch nur unzureichend NMR-spektroskopisch charakterisieren.

2.1.3 Synthese der Brom[2.2]metaparacyclophan-1,9-diene **40** bzw. **41**

Die Brom[2.2]metaparacyclophan-1,9-diene **40** bzw. **41** wurden nach einer Methode von Boekelheide [36] aus den Brom-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophanen **47** bzw. **48** im Gemisch erhalten (**Abb. 8**).

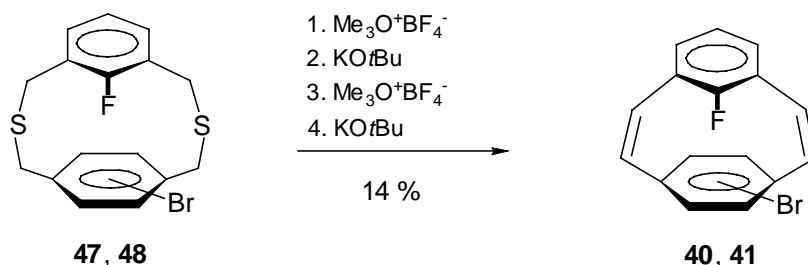


Abb. 8: Synthese der Brom[2.2]metaparacyclophan-1,9-diene **40** bzw. **41**

Die Schwefelbrücken wurden mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat methyliert. Das entstandene Bis(sulfonium)-Salz wurde dann einer Stevens-Umlagerung zum zweifach mit Methylthio-Gruppen brücken-substituierten [2.2]Metaparacyclophan unterworfen. Anschließende Methylierung und Hofmann-Eliminierung ergaben die Diene **40** bzw. **41**. In CDCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur liegen die Isomere **40** und **41** im Verhältnis 3:1 vor (^{19}F -NMR).

2.2 Synthese der Diphenylphosphino-cyclophane

Die Synthese der diphenylphosphino-substituierten Cyclophane erfolgte durch Lithiierung der entsprechenden Brom-cyclophane mit *tert.*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphin (**Abb. 9**). Bei der Aufarbeitung und Reinigung der Phosphino-cyclophane war auf strikten Sauerstoffausschluß zu achten, da die Verbindungen in Lösung zum Teil sehr oxidationsempfindlich waren.

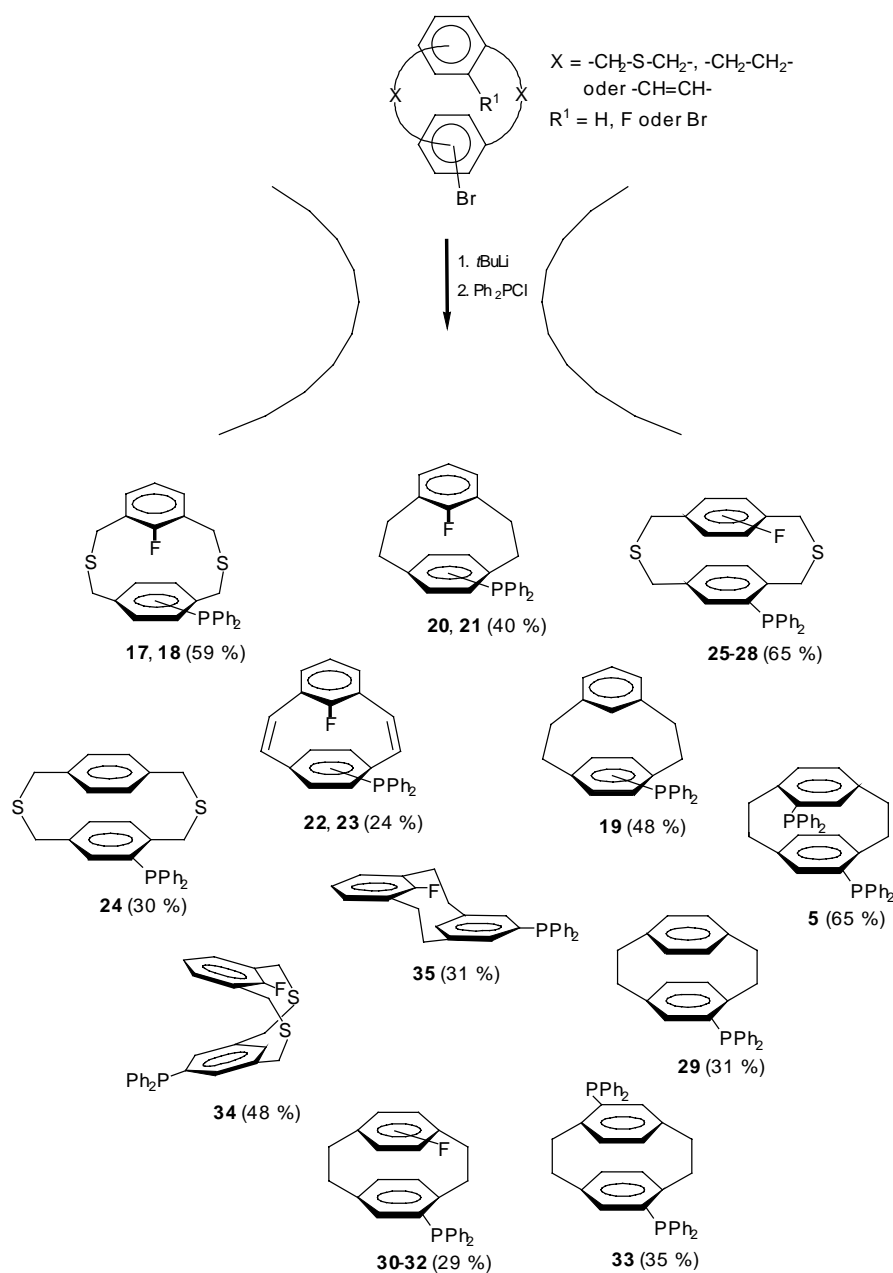


Abb. 9: Synthese (Ausbeute) der Diphenylphosphino-cyclophane

Die 5-Diphenylphosphino-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophane **25-28** ($X = 14, 15, 17, 18$) entstanden aus dem eingesetzten Dithiacyclophan-gemisch **43-46** im Verhältnis 10:13:10:11 (^{19}F -NMR). Die Phosphino-pa-
 racyclophane **30-32** wurden aus Gemisch der Brom-paracyclophane **64-66** nach der Reinigung im Verhältnis 2:2:3 erhalten. Die Bis(diphenyl-

phosphino)-cyclophane **5** und **33** wurden aus den literaturbekannten 4,12- und 4,16-Dibrom[2.2]paracyclophanen **73** und **74** gebildet. Während die Metaparacyclophane **20** (*syn*-Isomer), **21** (*anti*-Isomer) und **17** (*syn*-Isomer), **18** (*anti*-Isomer) in CDCl₃-Lösung bei Raumtemperatur im Verhältnis 2:1 bzw. 3:1 vorliegen, wird beim Metaparacyclophan **19** in Lösung ausschließlich die *syn*-Konformation beobachtet, bei der sich das intraanulare Proton und der Phosphino-Substituent auf derselben Seite des Cyclophansystems befinden. Von den *syn*-Konformationen der Verbindungen **17**, **20** und **19** konnten Kristalle erhalten werden (Kap. 8.3.1-8.3.3). Auch die aus den Brom-Verbindungen **40** und **41** hergestellten Diene **22**, **23** liegen in CDCl₃-Lösung im Verhältnis 2:1 vor. Weiterhin war es möglich von den Verbindungen **29** und **24** Röntgenstrukturanalysen durchzuführen (Kap. 8.3.4 und 8.3.5). Das Dithiametacyclophan **34** liegt sowohl in Lösung (Kap. 3.2.3.1) als auch im Kristall (Kap. 8.3.6) in der *syn*-Konformation vor, bei der der Fluorsubstituent und das intraanulare Proton 9-H in die gleiche Richtung zeigen. Das [2.2]Metacyclophan **35** hat in Lösung eine *anti*-Konformation (Kap. 3.2.3.2), bei der das intraanulare Proton 8-H und der Fluorsubstituent auf der entgegengesetzten Seite der Brücken liegen.

2.3 Synthese der Chalkogen-Phosphor (V)-Cyclophane

Durch Oxidation der Phosphine **17** bzw. **18** und **20** bzw. **21** mit Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Addukt bzw. Wasserstoffperoxid, Schwefel oder Selen konnten in quantitativen Ausbeuten die Phosphinyl-, Thiophosphinyl- und Selenophosphinyl-Verbindungen **36**, **39**, **37** und **38** hergestellt werden (**Abb. 10**).

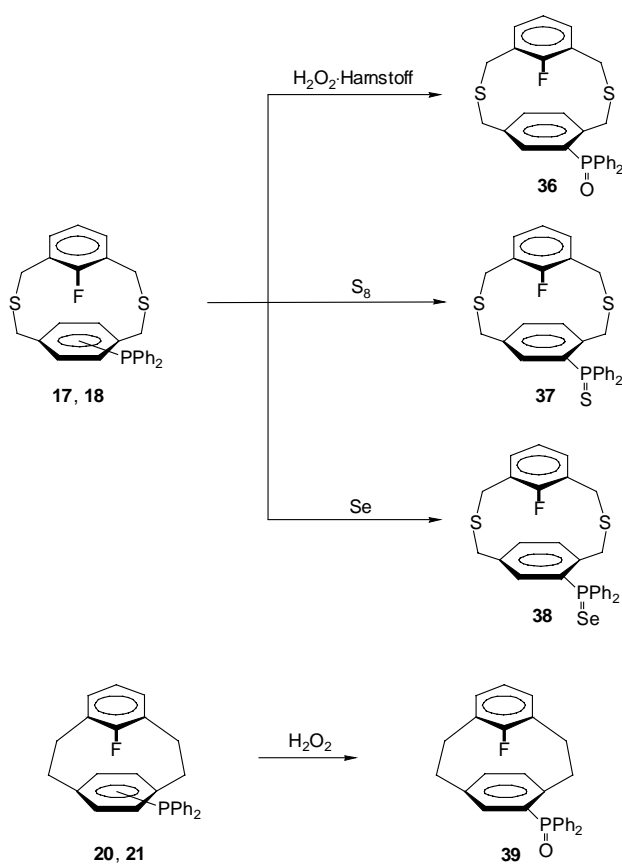


Abb. 10: Synthese der Chalkogen-Phosphor (V)-Cyclophane **36**, **37**, **38** und **39**

Diese Phosphor(V)-Verbindungen existieren im Gegensatz zu den entsprechenden Phosphinen **17**, **18** bzw. **20**, **21** sowohl in Lösung (Kap. 3.3.1-3.3.4) als auch im Kristall (Kap. 8.3.7-8.3.9) nur in der *syn*-Konformation.

Im Gleichgewicht zwischen der *syn*- und *anti*-Konformation der Edukte **17** und **18** bzw. **20** und **21** reagiert nur das jeweilige *syn*-Isomer zum Phosphor(V)-Derivat. Aus dem *anti*-Edukt wird so ständig neues *syn*-Edukt gebildet bis schließlich sämtliches *anti*-Konformer verschwunden ist.

3 NMR-SPEKTROSKOPIE

3.1 Bromierte Cyclophane

3.1.1 Bromierte Metaparacyclophane

3.1.1.1 X-Brom-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**47**) bzw. (**48**), X = 15, 17

Bei Raumtemperatur liegen in Lösung (CDCl₃) die beiden Isomere **47** und **48** im Verhältnis 2:3 (¹H- u. ¹⁹F-NMR) vor und werden deshalb im Gemisch analysiert. Sie unterscheiden sich durch die relative Orientierung der Substituenten. Im *syn*-Isomer **47** befinden sich der Fluor- und der Bromsubstituent auf derselben Seite des Cyclophangerüstes, und im *anti*-Isomer **48** liegen sie auf entgegengesetzten Seiten. Mit Hilfe von H,C-HMQC-, H,C-HMBC- und H,H-COSY-LR-Spektren ist es möglich, sämtliche Signale zuzuordnen (Kap. 7.3.1.1.1). Die Fluorabsorptionen können anschließend anhand ihrer Integrale zugeordnet werden.

Zuordnungsstrategie

Es ist bekannt [33], daß im 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**75**) zwei unterscheidbare Paare von Para-Ring-Protonen existieren ([33]: $\delta_{17,18-H} = 6.57$, $\delta_{14,15-H} = 7.07$). Das eine Protonenpaar liegt im abschirmenden Bereich der magnetischen Anisotropie des *meta*-überbrückten Ringes, das andere befindet sich außerhalb dieses Einflusses. Werden die Substituenteneffekte von Brom auf δ_H in *p*-Xylol (Kap. 8.1) auf die chemischen Verschiebungen von 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**75**) angewendet, so erhält man gute Schätzwerte für die Verschiebungen der Para-Ring-Protonen in **47** und **48**. Durch Vergleich mit den experimentellen Werten können damit die einzelnen Isomere identifiziert werden (**Abb. 11**).

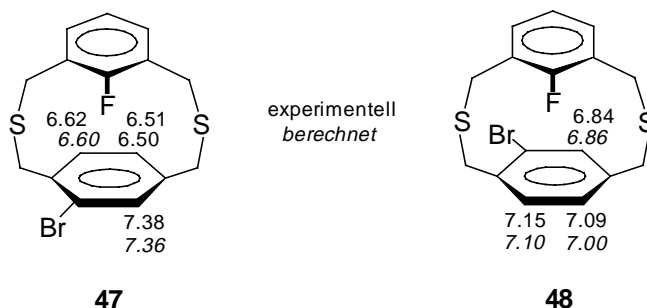


Abb. 11: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **47** und **48**

Eine weitere Möglichkeit der Zuordnung der Signalsätze zum jeweiligen Isomer besteht durch den Vergleich der Spin–Spin-Kopplung zwischen Fluor und den Kohlenstoffen des *para*-überbrückten Ringes mit den entsprechenden F,C-Kopplungen im 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (**75**) ([33]: $J_{\text{F,C-14,-15}} = 2.7$, $J_{\text{F,C-17,-18}} = 0.7$ Hz).

Werden im Substanzgemisch die Para-Ring-Kohlenstoffe betrachtet (**Abb. 12**), so zeigen bei dem Isomer 1 nur die Signale K1 und D1 eine Fluorkopplung von 2.8 bzw. 2.2 Hz und bei dem Isomer 2 nur die Kohlenstoffsignale E1 und H1 eine Aufspaltung von 2.4 bzw. 2.9 Hz. Aus der Zuordnung ist nun bereits bekannt, daß das Signal K1 zum Kohlenstoff gehört, der das Bromatom trägt, und D1 zum hierzu *ortho*-ständigen tertiären Kohlenstoff. Genauso ist bekannt, daß beim Isomer 2 die ^{13}C -Signale E1 und H1 zu den tertiären Kohlenstoffen gehören, die *meta* bzw. *para* zum bromtragenden C-Atom stehen. Daraus folgt, daß sich beim Isomer 1 Fluor und Brom auf derselben Seite (Verbindung **47**) und beim Isomer 2 auf entgegengesetzten Seiten des Cyclophangerüstes (Verbindung **48**) befinden müssen.

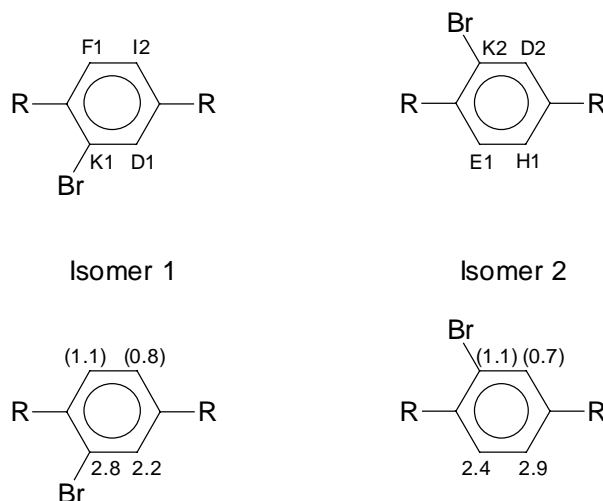


Abb. 12: Signale und ausgewählte Fluor-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] der Kohlenstoffe des *para*-überbrückten Ringes von **47** und **48**

Die Inkrementberechnungen und der Vergleich der F,C-Kopplungen führen beide zu demselben Ergebnis: **47** ist das *syn*- und **48** das *anti*-Konformer des Bromfluor[3.3]dithiametaparacyclophans.

3.1.1.2 X-Brom-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**49**) bzw. (**50**), X = 15, 17

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale können mit H,C-HMQC-, H,C-HMBC- und H,H-COSY-LR-Spektren eindeutig zugeordnet werden (Kap. 7.3.1.1.2). Es wird nur ein einfacher Signalsatz beobachtet, d. h. entweder wandeln sich die Konformere **49** und **50** in Lösung bei Raumtemperatur schnell in einander um, so daß ihre Signale nicht mehr getrennt beobachtet werden können, oder der *meta*- steht senkrecht zum *para*- überbrückten Ring. Das alleinige Vorliegen eines der Konformere **49** und **50** kann schon aufgrund des ^1H -Spektrums ausgeschlossen werden, da die Differenz der δ_{H} -Werte des *para*-überbrückten Ringes nur den Differenzen der Substituenteneffekte von Brom entsprechen und keinen zusätzlichen Effekt durch den

Einfluß der magnetischen Anisotropie des *meta*-überbrückten Ringes zeigen (vgl. Verbindungen **47** und **48**, Kap. 3.1.1.1).

Im Gegensatz zum 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**75**) gibt es im nichtfluorierten 2,11-Dithia[3.3]metaparacyclophan (**76**) [46] nur eine Sorte von Para-Ring-Protonen ($\delta = 6.89$). Werden die Bromsubstituenteneffekte auf δ_{H} in *p*-Xylol (Kap. 8.1) zu dieser Protonenverschiebung addiert und die erhaltenen Werte mit den experimentellen verglichen, so zeigt sich, daß die Zuordnung richtig ist (**Abb. 13**).

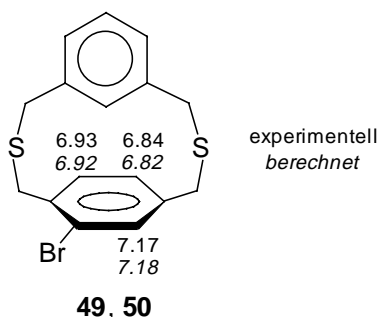


Abb. 13: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **49, 50**

3.1.1.3 X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (**69**) bzw. (**70**), X = 13, 15

69 und **70** unterscheiden sich durch die relative Orientierung der Substituenten zueinander. Im *syn*-Isomer **69** befinden sich Brom und Fluor auf derselben, im *anti*-Isomer **70** auf entgegengesetzten Seiten des Cyclophangerüsts.

Bei Raumtemperatur in Lösung liegen die beiden Isomere **69** und **70** als Gemisch im Verhältnis 3:2 (^1H - u. ^{19}F -NMR) vor. Mit C,H-HETCOR-, COLOC-, H,H-COSY-, H,H-COSY-LR- und NOE-Spektren können beide Isomere im Gemisch vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (Kap. 7.3.1.1.3). Die Fluorsignale werden aufgrund ihrer Integrale zugeordnet.

Zuordnungsstrategie

Die Identifizierung der Isomere erfolgt wie schon beim Dithiacyclophan-Gemisch **47**, **48** (Kap. 3.1.1.1) zum einen aufgrund des Vergleichs der chemischen Verschiebungen der Para-Ring-Protonen mit abgeschätzten ^1H -Verschiebungen, zum anderen durch den Vergleich der Fluor-Kopplungen der Kohlenstoffe des *para*-überbrückten Ringes mit Literaturdaten [33].

Die berechneten ^1H -Verschiebungen werden durch Addition von Substituenteneffekten von Brom in *p*-Xylol (Kap. 8.1) zu den bekannten Verschiebungen der Para-Ring-Protonen im 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan (**77**) ([33]: $\delta_{12,13-\text{H}} = 7.17$, $\delta_{15,16-\text{H}} = 5.92$) erhalten (**Abb. 14**).



Abb. 14: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **69** und **70**

Der Vergleich der experimentellen mit den abgeschätzten ^1H -Verschiebungen zeigt, daß **69** das *syn*- und **70** das *anti*-Konformer ist.

Durch Vergleich der Kopplungen zwischen Fluor und den Para-Ring-Kohlenstoffen mit den bekannten Kopplungen im 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan (**77**) ([33]: $J_{\text{F,C-12,13}} = 3.7$, $J_{\text{F,C-15,16}} = 0.2$ Hz) wird die Zuordnung der Isomere bestätigt (**Abb. 15**).

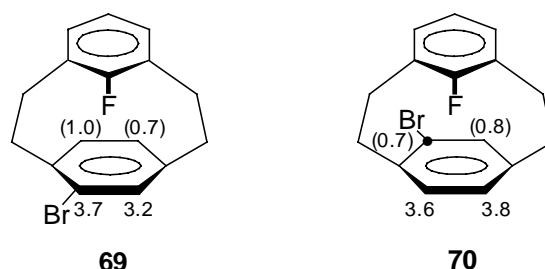


Abb. 15: Ausgewählte Fluor-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] der Kohlenstoffe des *para*-überbrückten Ringes von **69** und **70**

3.1.1.4 X-Brom[2.2]metaparacyclophan (**67**) bzw. (**68**), X = 13, 15

Die Brom[2.2]cyclophane **67** und **68** unterscheiden sich durch die Orientierung des *meta*-überbrückten Ringes relativ zum Bromsubstituenten im *para*-Phenylen-Ring. Durch Umklappen des *meta*-überbrückten Ringes werden die Isomere **67** und **68** ineinander übergeführt. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ist zu erkennen, daß die Brom[2.2]cyclophane **67** und **68** in Lösung bei Raumtemperatur als 9:1 Gemisch vorliegen.

Zuordnungsstrategie

Aufgrund der unterschiedlichen Intensität können die Signale, die zu demselben Isomer gehören, leicht identifiziert werden. Die Zuordnung der Signale erfolgt mittels H,C-HMQC-, H,C-HMBC- und H,H-COSY-LR-Spektren (Kap. 7.3.1.1.4). Die Isomere können schon mit Hilfe des ^1H -Spektrums anhand der chemischen Verschiebungen der Para-Ring-Protonen identifiziert werden [vgl. **69** und **70**, (Kap. 3.1.1.3)].

Es ist bekannt [47], daß im [2.2]Metaparacyclophan (**72**) zwei Paare von Para-Ring-Protonen ($\delta_{15,16-\text{H}} = 5.74$, $\delta_{12,13-\text{H}} = 7.13$) unterschieden werden können. Um die chemischen Verschiebungen der Pararingprotonen von **67** und **68** abzuschätzen und damit die Isomere zu identifizieren, wurden auch hier Bromsubstituenteneffekte auf δ_{H} von Brom in *p*-Xylol (Kap. 8.1)

auf die bekannten ^1H -Verschiebungen im [2.2]Metaparacyclophan (**72**) angewandt (**Abb. 16**).

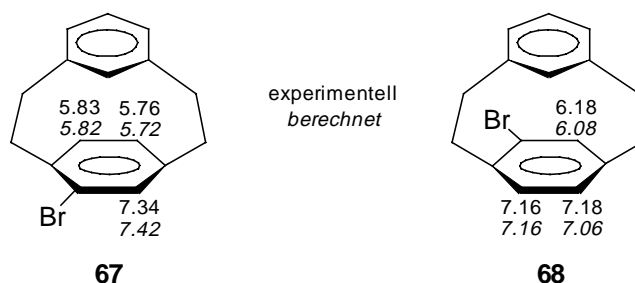


Abb. 16: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **67** und **68**

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der abgeschätzten mit den experimentellen ^1H -Verschiebungen.

Die Brückenprotonen können anschließend anhand eines H,H-COSY-LR-Spektrums vollständig zugeordnet werden. Durch eine iterative Analyse wurde die Zuordnung der aliphatischen Protonen bestätigt. **Abb. 17** zeigt das ^1H -Spektrum der 16 unterschiedlichen Brückenprotonen im Vergleich zum Ergebnis der Iteration.

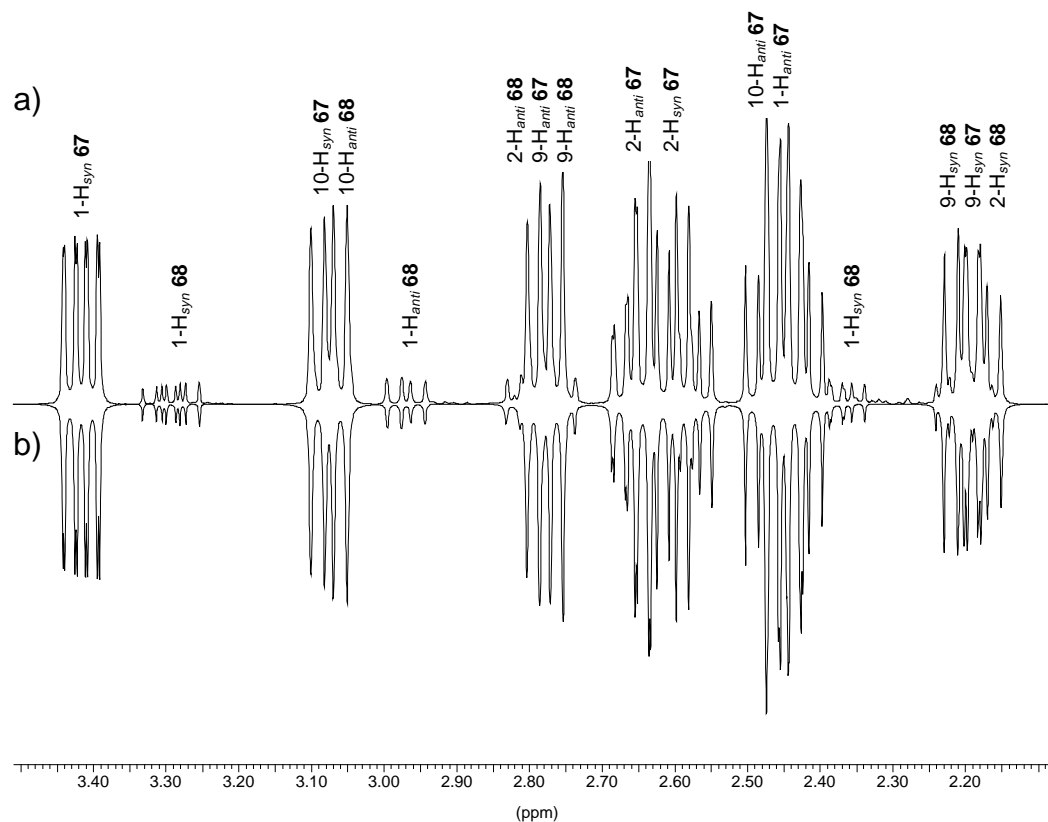


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) der Brückenprotonen des 9:1-Gemisches von **67** und **68**: a) Experimentell bei Raumtemp. in CDCl_3 , b) Ergebnis der iterativen Analyse (R-Faktor = 1.9 %). Es wurden vier unabhängige ABCD-Spinsysteme mit den Populationen 9:9:1:1 angenommen.

3.1.1.5 X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (**40**) bzw. (**41**), X = 13, 15

Die Metaparacyclophandiene **40** und **41** liegen in Lösung (CDCl_3) bei Raumtemperatur im Verhältnis 3:1 (^1H - u. ^{19}F -NMR) vor. Mit Hilfe von C,H-HETCOR-, COLOC- und H,H-COSY-Spektren ist es möglich, sämtliche ^1H - und ^{13}C -Signale eindeutig zuzuordnen (Kap. 7.3.1.1.5). Die Zuordnung der Fluorsignale gelingt durch den Vergleich der Integrale.

Zuordnungsstrategie

Auch im 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (**78**) gibt es nach [36] bei Raumtemperatur, bedingt durch das blockierte Durchschwingen des *meta*-Phenylen-Ringes, zwei Typen von Para-Ring-Protonen ([36]: $\delta_{12, 13-H} = 7.20$, $\delta_{15, 16-H} = 6.26$). Das eine Protonenpaar des *para*-überbrückten Ringes wird durch den *meta*-überbrückten Ring abgeschirmt, das andere befindet sich außerhalb dieses Einflusses.

Werden die Bromsubstituenteneffekte auf δ_H in *p*-Xylol (Kap. 8.1) zu den bekannten 1H -Verschiebungen in (**78**) addiert, so werden auch hier abgeschätzte δ -Werte erhalten, die eine Identifizierung der Isomere ermöglichen (**Abb. 18**).

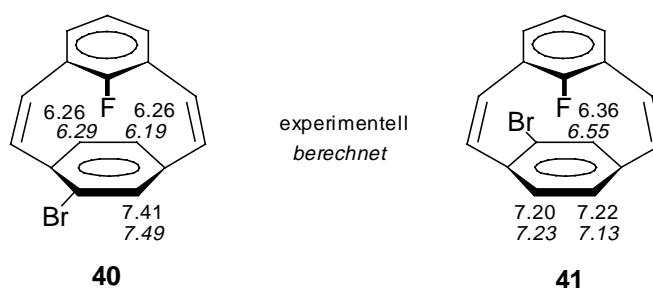


Abb. 18: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **40** und **41**

Die Positionen der Para-Ring-Kohlenstoffe relativ zum Bromatom in beiden Isomeren sind aus den 2D-Experimenten (C,H-HETCOR, COLOC) bekannt (**Abb. 19**).

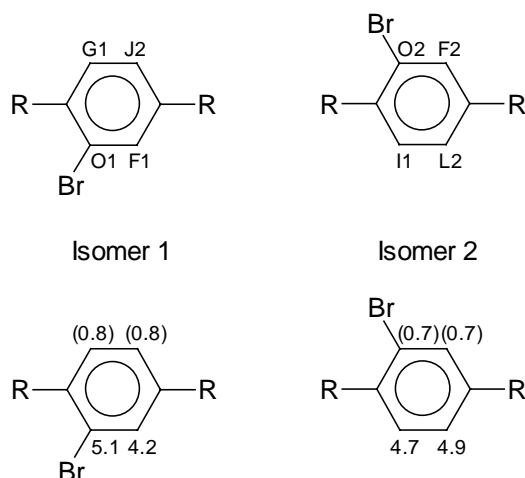


Abb. 19: Signale und ausgewählte Fluor-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] der Kohlenstoffe des *para*-überbrückten Ringes von **40** und **41**

Zu beobachten ist, daß die Signale O1 und F1 des Isomers 1 sowie die Signale I1 und L2 des Isomers 2 Aufspaltungen von 4.2 bis 5.1 Hz zeigen. Die Signale G1 und J2 des Isomers 1 und F2 und O2 des Isomers 2 zeigen dagegen keine Aufspaltungen durch Fluor. Werden die beobachteten großen F,C-Kopplungen durch die räumliche Nähe des Fluors zum jeweiligen Kohlenstoff erklärt, so folgt daraus, daß sich beim Isomer 1 Brom und Fluor auf derselben Seite des Metaparacyclophan-diens befinden müssen (Dien **40**) und beim Isomer 2 diese Substituenten auf entgegengesetzten Seiten liegen (Dien **41**).

Sowohl die Inkrementrechnungen als auch die Fluor-Kopplungen zeigen also, daß **40** das *syn*- und **41** das *anti*-Konformer ist.

3.1.2 Bromierte Paracyclophane

3.1.2.1 5-Brom-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**42**)

Die Verbindung **42** kann eindeutig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Sämtliche ^1H - und ^{13}C -Signale können mit Hilfe von H,H-COSY-, H,H-COSY-LR-, C,H-HETCOR-, COLOC- und NOE-Spektren zugeordnet werden (Kap. 7.3.1.2.1).

Substituenteneffekte von Brom in 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**79**)

Um die ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen von **43-46** zu berechnen (Kap. 3.1.2.2), ist es notwendig, Bromsubstituenteneffekte zu bestimmen. Die Substituenteneffekte werden an einem Gemisch von **42** und 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**79**) ermittelt. In **Abb. 20** und **Abb. 21** sind die Substituenteneffekte von Brom auf die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen von 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**79**) gezeigt.

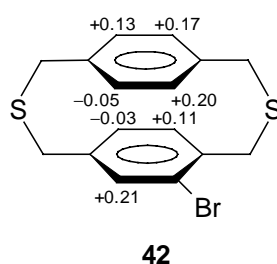


Abb. 20: Bromsubstituenteneffekte [$\Delta\delta(^1\text{H})_{\text{Br}} = \delta(\mathbf{42}) - \delta(\mathbf{79})$] auf die Verschiebungen der aromatischen Protonen in 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**79**)

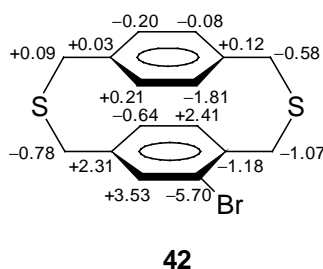


Abb. 21: Bromsubstituenteneffekte [$\Delta\delta(^{13}\text{C})_{\text{Br}} = \delta(\mathbf{42}) - \delta(\mathbf{79})$] auf die ^{13}C -Verschiebungen in 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**79**)

3.1.2.2 5-Brom-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**43**)-(46), X = 14, 15, 17, 18

Die vier Isomere **43-46** entstehen bei der Synthese im Verhältnis 5:8:4:6 (^1H - u. ^{19}F -NMR) nebeneinander und können chromatographisch nicht

getrennt werden. Es gelingt aber, die Verbindungen **43-46** im Gemisch NMR-spektroskopisch zu analysieren. Die Zuordnung der ^1H -, ^{13}C -Signale erfolgt mit Hilfe von C,H-HETCOR-, COLOC-, H,C-HMBC und H,H-COSY-LR-Spektren (Kap. 7.3.1.2.2). Die Fluorsignale werden anschließend unter Zuhilfenahme eines F,H-HETCOR-Spektrums zugeordnet.

Zuordnungsstrategie

Anhand ihrer Multiplizitäten, chemischen Verschiebungen und $J_{\text{F,C}}$ -Werte lassen sich die ^{13}C -Signale des fluorsubstituierten *para*-Phenylen-Ringes in Gruppen einteilen. So gehören die Signale A1-A4, die bei tiefsten Feld absorbieren, zu den fluortragenden Kohlenstoffen. Die Signale B1-B4 können aufgrund der Fluorkopplung den zum Fluor *meta*-ständigen quartären Kohlenstoffen zugewiesen werden. Die quartären Kohlenstoffe in *ortho*-Stellung zum Fluor absorbieren bei höherem Feld und zeigen sich in den Signalen J4 und K2-K4. Sie können ebenfalls anhand von $J_{\text{F,C}}$ und der Multiplizität identifiziert werden. Auch die Signale der zum Fluor *ortho*-ständigen protonentragenden Kohlenstoffe erscheinen bei höherem Feld und werden gleichfalls aufgrund von $J_{\text{F,C}}$ und der Multiplizität zugeordnet. Die Signale der zum Fluor *ortho*-ständigen CH_2 -Gruppen sind aufgrund der stärkeren Abschirmung und der größeren Fluorkopplung leicht von den anderen Brückenkohlenstoffen zu unterscheiden. So ist es mit Hilfe von C,H-HETCOR-, COLOC- und H,C-HMBC-Spektren möglich, sämtliche ^{13}C - und ^1H -Signale des fluorsubstituierten Ringes inklusive der damit verknüpften Brückenkohlenstoffe zuzuordnen. Die weitere CH_2 -Gruppe in jeweils derselben Brücke geht aus Korrelationen im H,C-HMBC und COSY-LR hervor, so daß jetzt die Signale des bromierten *para*-Phenylen-Ringes mit Hilfe der oben genannten 2D-Experimente ebenfalls leicht zugeordnet werden können. Die Anordnung der Brückenwasserstoffe relativ zum Substituenten Fluor bzw. Brom erfolgt mit Hilfe des COSY-LR-Spektrums.

Es werden zwei Paare von Isomeren erhalten: Bei dem einen Paar zeigen Fluor und Brom zu derselben Brücke (*pseudo-gem* und *pseudo-meta*) und

bei dem anderen Paar zeigen diese Substituenten auf unterschiedliche Brücken (pseudo-*ortho* und pseudo-*para*).

Die Identifizierung der Isomere erfolgt durch den Vergleich der experimentellen mit berechneten chemischen Verschiebungen (**Abb. 22-Abb. 25**). Diese berechneten δ -Werte werden durch Addition von Brom- (Kap. 3.1.2.1) und bekannten Fluorsubstituenteneffekten [48] zu den chemischen Verschiebungen im 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**79**) erhalten. Die Unterscheidung zwischen dem pseudo-*para*- und pseudo-*ortho*-Isomer bzw. pseudo-*meta*- und pseudo-*gem*-Isomer fällt bei den ^{13}C -Resonanzen deutlicher aus als bei den Protonenverschiebungen.

Aufgrund der räumlichen Nähe des Fluor- und Bromsubstituenten im pseudo-*gem*-Isomer **45** und damit verbundene Änderung der Molekülgeometrie ist die Additivität der Substituenteneffekte nicht mehr so gut erfüllt wie in den anderen drei Isomeren.

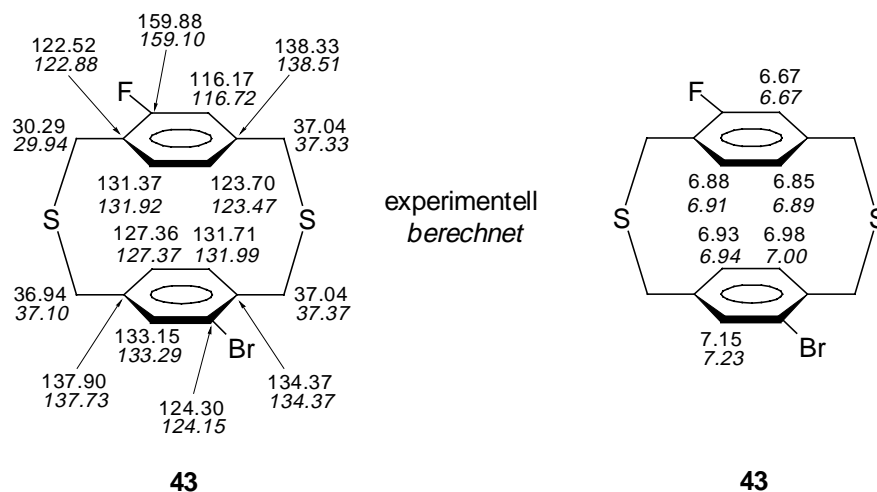


Abb. 22: Experimentelle und berechnete ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen im pseudo-*para*-Isomer **43**

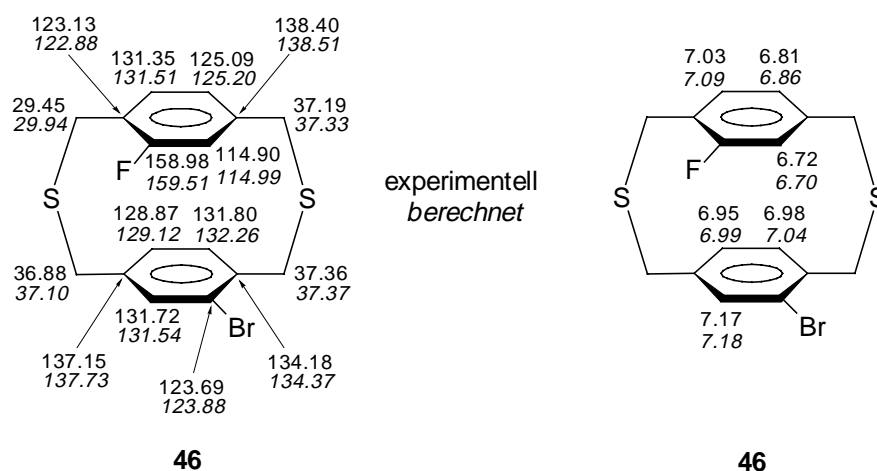


Abb. 23: Experimentelle und berechnete ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen im pseudo-*ortho*-Isomer **46**

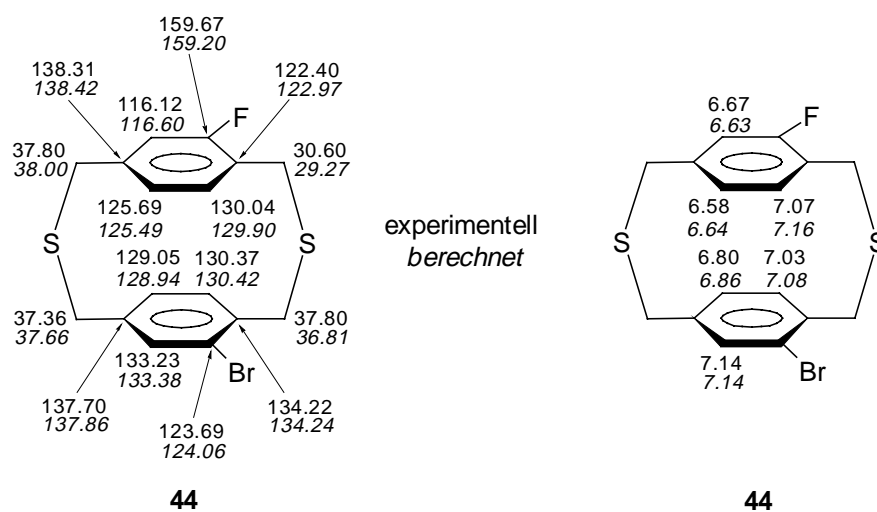


Abb. 24: Experimentelle und berechnete ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen im pseudo-*meta*-Isomer **44**

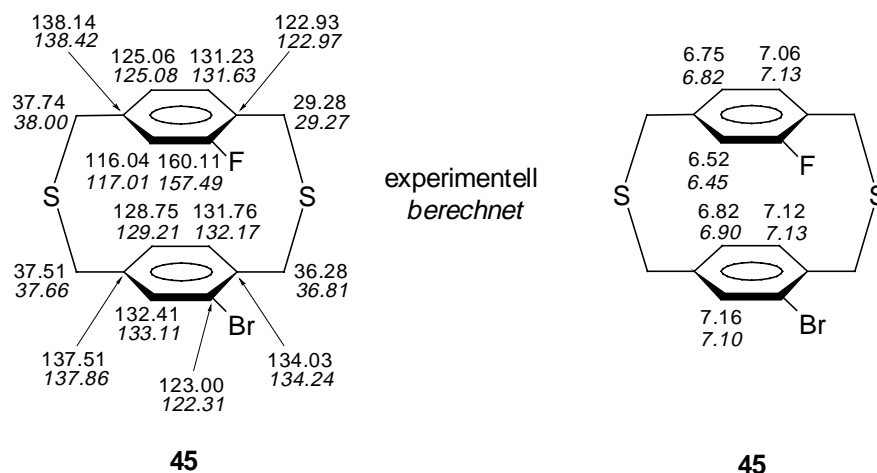


Abb. 25: Experimentelle und berechnete ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen im pseudo-*gem*-Isomer **45**

Da die zum Fluor *ortho*- und *meta*-ständigen Protonen der jeweiligen Isomere bekannt sind, können die Fluorsignale mit Hilfe eines auf 8.5 Hz optimierten F,H-HETCOR-Experiments leicht zugeordnet werden.

3.1.2.3 4-Brom-X-fluor[2.2]paracyclophan (**64**)-(66), X = 12, 13, 16

Die bei der Pyrolyse im Verhältnis 2:5:2 (^1H - u. ^{19}F -NMR) gebildeten Isomere **64**, **65** und **66** können chromatographisch nicht getrennt werden. Sie werden deshalb im Gemisch NMR-spektroskopisch analysiert.

Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale erfolgt mit C,H-HETCOR-, COLOC-, H,H-COSY- und H,H-COSY-LR-Spektren (Kap. 7.3.1.2.3). Die ^{19}F -Signale werden mit Hilfe eines F,H-HETCOR-Experimentes zugeordnet.

Zuordnungsstrategie

Die Strategie der Zuordnung gleicht der des Isomerengemischs **43-46** (Kap. 3.1.2.2). Die einzelnen Isomere **64-66** werden durch die Spin-Kopplung zwischen Fluor und dem Kohlenstoff in pseudo-*geminaler* Position identifiziert (**Abb. 26**). Aus [32] ist bekannt, daß im 4-Fluor-

[2.2]paracyclophan (**80**) die Fluor-Kopplung zum pseudo-*geminalen* Kohlenstoff 1.6 Hz beträgt.

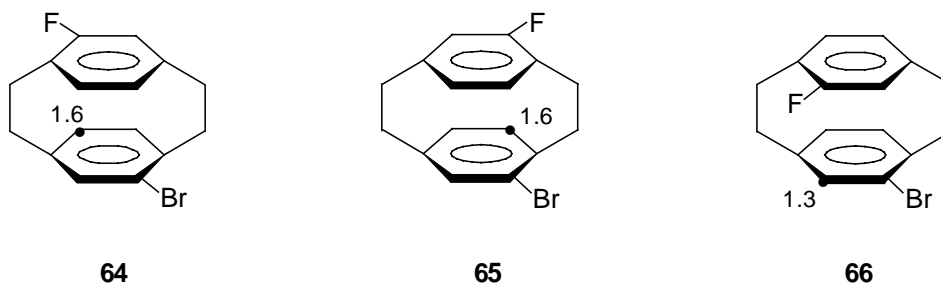


Abb. 26: Ausgewählte F,C-Kopplungen [Hz] in **64**, **65** und **66**

Daneben kann im pseudo-*meta*-Isomer **65** eine Kopplung zwischen Fluor und dem Proton in pseudo-*geminaler* Stellung von 3.1 Hz beobachtet werden, die ähnlich groß ist wie die im 4-Fluor[2.2]paracyclophan (**80**) ([32]: $J_{F,H} = 3.2$ Hz). Das entsprechende Signal von **64** bzw. **66** ist in $CDCl_3$ -Lösung verdeckt.

Das ^{19}F -Signal des *meta*-Isomers **65** kann aufgrund des Integrals zugeordnet werden. Die Signale der anderen beiden Isomere **64** und **66** können mit Hilfe eines F,H-HETCOR-Experimentes unterschieden werden.

3.1.2.4 4,X-Dibrom[2.2]paracyclophan (**73**), (**81**) und (**74**), X = 12, 13, 16

Die Dibromide **73**, **81** und **74** werden nach chromatographischer Trennung einzeln NMR-spektroskopisch analysiert. Mit Hilfe von H,C-HMQC-, H,C-HMBC- und H,H-COSY-LR-Experimenten ist es möglich, sämtliche ^{13}C - und 1H -Signale einschließlich der Brückenprotonen eindeutig zuzuordnen (Kap. 7.3.1.2.4).

Zuordnungsstrategie

Während man beim pseudo-*meta*-Isomer **81** für die Brückenprotonen zwei verschiedene AA'BB'-Spinsysteme beobachtet, erscheinen die Brückenprotonen beim pseudo-*para*-Isomer **73** und pseudo-*ortho*-Isomer **74** als ein ABCD-System (**Abb. 27-Abb. 29**). Die Unterscheidung zwischen dem pseudo-*ortho*- und pseudo-*para*-Isomer ist durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen des Protons 5-H möglich. Im 4-Brom-[2.2]paracyclophan (**82**) bewirkt nach [49] der Bromsubstituent eine Entschirmung des pseudo-*geminalen* Protons von 0.68 ppm. Im pseudo-*ortho*-Isomer **74** ist Proton 5-H durch den Bromsubstituenten in pseudo-*geminaler* Position also stärker entschirmt als im pseudo-*para*-Isomer **73** bei dem das Brom des gegenüberliegenden *para*-Phenylen-Ringes pseudo-*meta* zu 5-H steht. Die umgekehrte Argumentation lässt sich mit Proton 7-H führen.

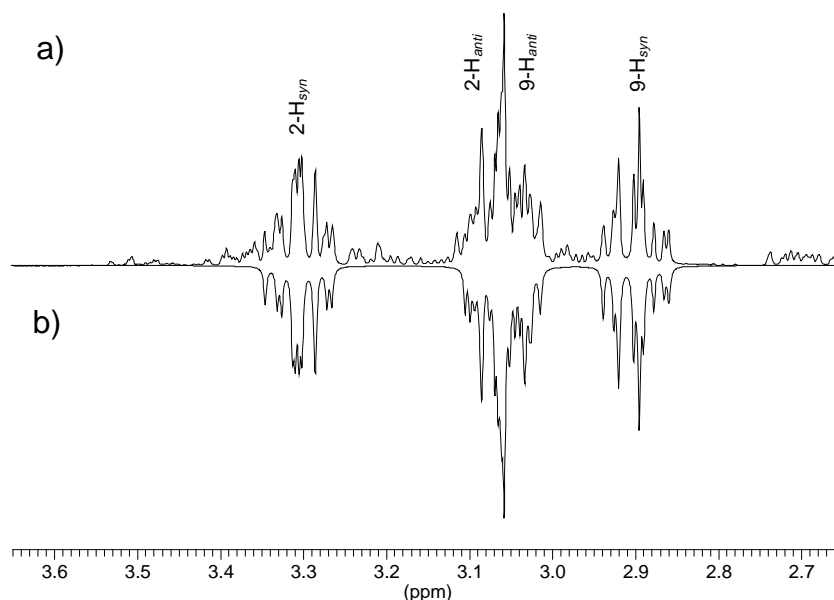


Abb. 27: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) der Brückenprotonen von **81**. a) Experimentell in CDCl_3 , b) Ergebnis der iterativen Analyse (R-Faktor = 1.8 %)

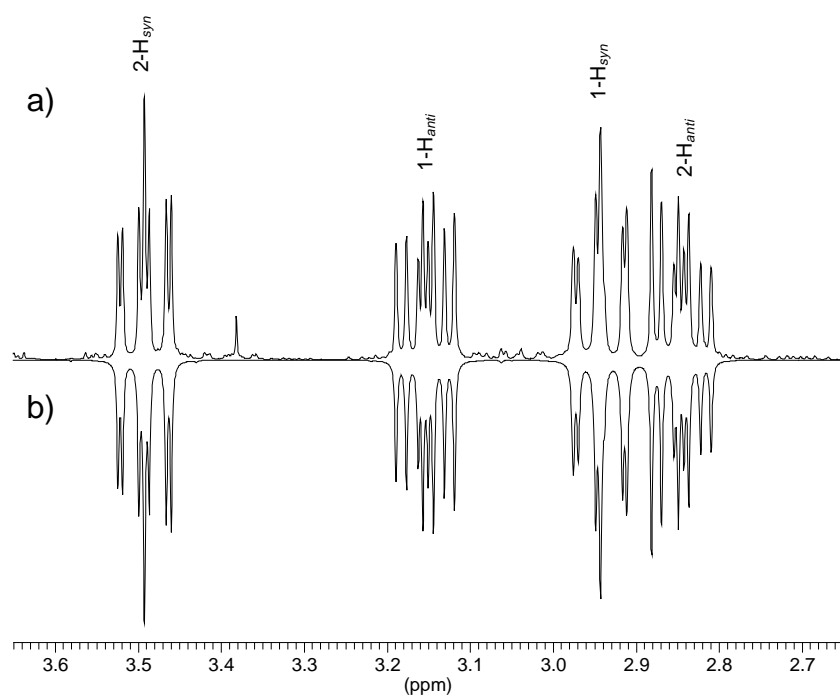


Abb. 28: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) der Brückenprotonen von **73**. a) Experimentell in CDCl_3 , b) Ergebnis der iterativen Analyse (R-Faktor = 0.6 %)

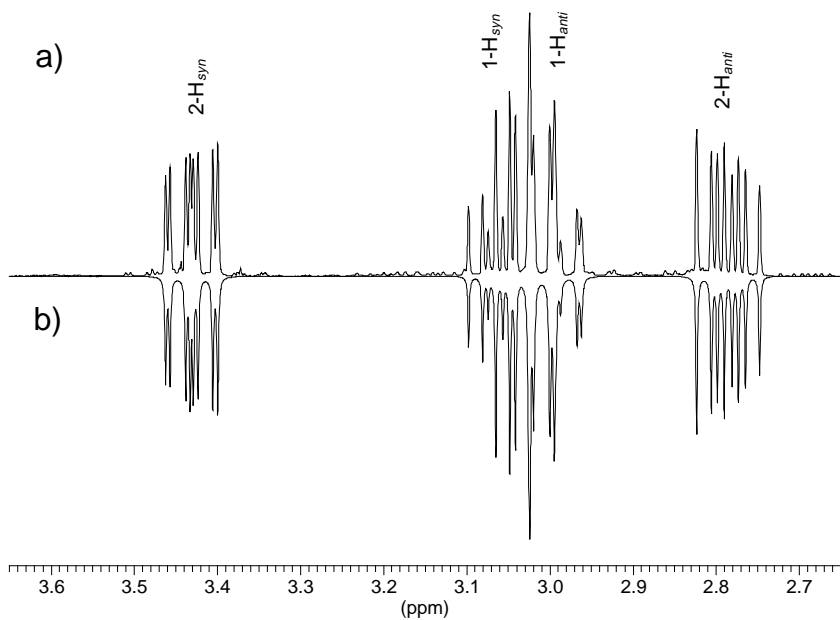


Abb. 29: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) der Brückenprotonen von **74**. a) Experimentell in CDCl_3 , b) Ergebnis der iterativen Analyse (R-Faktor = 2.3 %)

3.1.3 Bromierte Metacyclophane

3.1.3.1 *syn*-6-Brom-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (**51**)

Die ^{13}C -Signale können aufgrund der chemischen Verschiebung, der Multiplizität, der F,C-Kopplung und der relativen Intensitäten zugeordnet werden (Kap.7.3.1.3.1). Die Zuordnung der Protonensignale ergibt sich aus der Multiplizität. Die *syn/anti*-Anordnung der Brückenprotonen wird mit einem H,H-COSY-LR-Spektrum erhalten.

Das Dithia[3.3]metacyclophan **51** liegt in Lösung ausschließlich in der *syn*-Konformation vor, bei der der Fluorsubstituent und das intraannulare Proton 9-H in dieselbe Richtung zeigen. Die beiden Cyclophanringe sind leicht gegeneinander gekippt, so daß 9-H und 18-F einen kleineren Abstand von einander haben als bei paralleler Anordnung der Ringe. Die *syn*-Konformation läßt sich an der chemischen Verschiebung des intraannularen Wasserstoffs erkennen, der nicht wie beim *anti*-Isomer im abschirmenden Bereich der magnetischen Anisotropie des zweiten Cyclophanringes, sondern außerhalb dieses Einflusses liegt, so daß er bei $\delta = 7.03$ absorbiert (vgl. **71**, Kap. 3.1.3.2).

Es wird eine Kopplung zwischen Fluor und dem Kohlenstoff C-9 von 3.0 Hz beobachtet (**Abb. 30**), welche etwas kleiner ist als die entsprechende Kopplung im *syn*-9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (**83**) ([48]: 3.4 Hz). Die Fluor-Kopplung zum intraannularen Proton beträgt in **51** 3.6 Hz und ähnelt der Kopplung in **83** ([50]: 3.7 Hz).

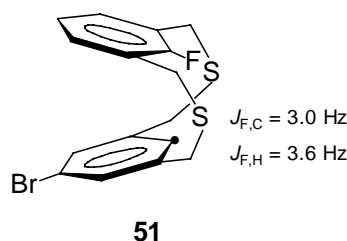


Abb. 30: Ausgewählte F,C- und F,H-Kopplung in **51**

3.1.3.2 *anti*-5-Brom-16-fluor[2.2]metacyclophan (**71**)

Die Verbindung **71** existiert ausschließlich in der *anti*-Konformation, bei der der Fluorsubstituent und das intraanulare Proton 8-H auf entgegengesetzten Seiten der Brücken liegen. In dieser Konformation befindet sich das intraanulare Proton 8-H im abschirmenden Bereich der magnetischen Anisotropie des zweiten Ringes und absorbiert bei $\delta = 4.26$ (vgl. $\delta = 4.26$ in *anti*-[2.2]Metacyclophan [51]).

Die ^{13}C -Signale können wie bei **51** (Kap. 3.1.3.1) aufgrund der chemischen Verschiebung, der Multiplizität, der F,C-Kopplung und der relativen Intensität zugeordnet werden (Kap. 7.3.1.3.2). Die Zuordnung der Protonen ergibt sich aus der Multiplizität der Signale. Die *syn/anti*-Zuordnung der Brückenprotonen erfolgt mit einem H,H-COSY-LR-Spektrum und wird durch eine iterative Analyse (ABCDX-Spinsystem) bestätigt (**Abb. 31**).

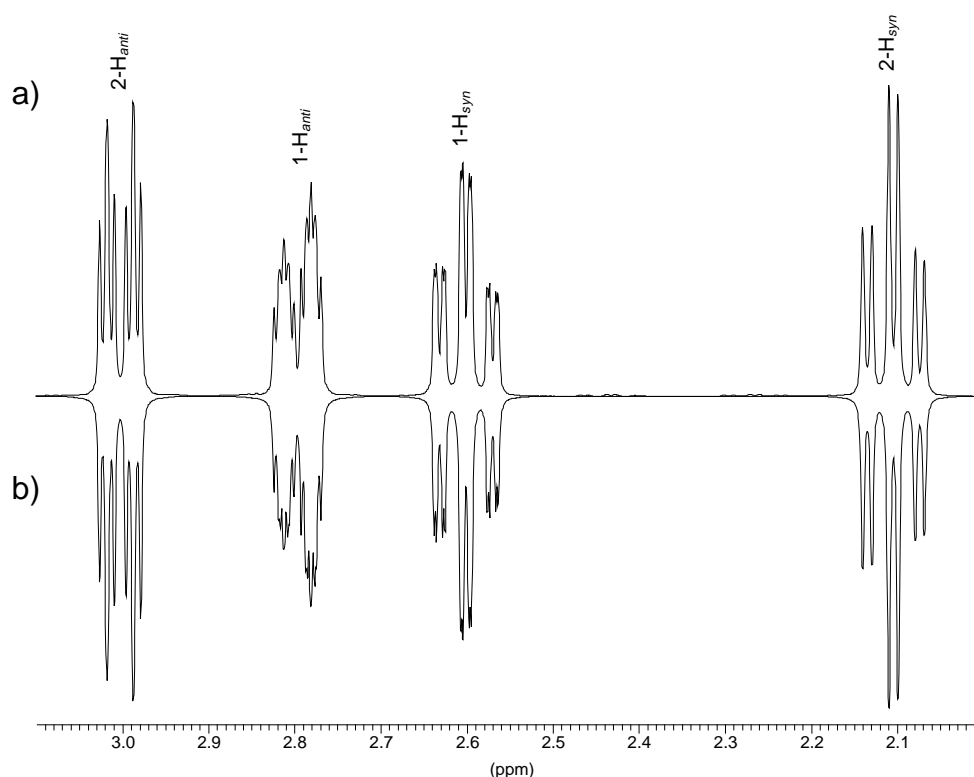


Abb. 31: Fluorgekoppeltes ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) der Brückenprotonen von **71**. a) Experimentell in CDCl_3 , b) Ergebnis der iterativen Analyse (ABCDX-Spinsystem) (R-Faktor = 0.2 %)

Die Fluorkopplung zum Kohlenstoff C-8 beträgt 3.3 Hz (**Abb. 32**) und ist damit genauso groß wie im *anti*-8-Fluor[2.2]metacyclophan (**84**) [50]. Daneben werden noch weitere Kopplungen zwischen Fluor und den Kohlenstoffen des bromierten *meta*-überbrückten Ringes beobachtet, die denen in **84** sehr ähnlich sind.

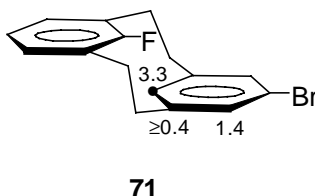


Abb. 32: Ausgewählte F,C-Kopplungen [Hz] in **71**

3.2 Diphenylphosphino-cyclophane

3.2.1 Metaparacyclophane

Aufgrund der Chiralität des unsymmetrisch substituierten Metaparacyclophangerüstes sind die Phenylgruppen des PPh₂-Substituenten diastereotop.

3.2.1.1 X-Diphenylphosphino-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**17**) bzw. (**18**), X = 15, 17

Während im Kristall ausschließlich die *syn*-Konformation **17** beobachtet wurde (Kap. 8.3.1), existieren in Lösung bei Raumtemperatur die Konformere **17** und **18** im ungefähren Verhältnis 3:1 (¹H-NMR). Sämtliche ¹H- und ¹³C-Signale des Cyclophangerüstes können mit Hilfe von H,C-HMQC-, H,C-HMBC- und H,H-COSY-LR-Spektren zugeordnet werden (Kap. 7.3.2.1.1). Die ¹⁹F- und ³¹P-Signale können anschließend aufgrund ihrer Integrale den Isomeren **17** und **18** zugewiesen werden.

Zuordnungsstrategie

Die ^{13}C -Signale der Kohlenstoffe des *meta*-überbrückten Ringes einschließlich der direktgebundenen Methylengruppen sind aufgrund von $J_{\text{F,C}}$, der Multiplizität und der chemischen Verschiebung schnell identifiziert und können anhand ihrer Intensität einem dem jeweiligen Isomer zugeordnet werden. Die Signale der Protonen, die zu derselben Brücke gehören, können dem H,H-COSY-LR-Spektrum entnommen werden, und mit Hilfe der H,C-HMBC und H,C-HMQC-Spektren lassen sich die ^{13}C - und ^1H -Signale des *para*-Phenylen-Ringes zuordnen. Die *syn/anti*-Zuordnung der Brückenprotonen erfolgt mit Hilfe des H,H-COSY-LR-Spektrums (siehe Kap. 3.2.1.2).

Sämtliche Signale des Cyclophangerüsts sind jetzt zugeordnet. Unklar ist aber noch, um welches Isomer es sich jeweils handelt. Beim Isomer **17** befinden sich der Fluor- und Phosphorsubstituent auf derselben Seite des Metaparacyclophans und beim Isomer **18** auf entgegengesetzten Seiten. Wenn in einem dieser beiden Moleküle eine P,F-Kopplung durch den Raum existiert, dann sollte sie im *syn*-Isomer **17** aufgrund der räumlichen Nähe dieser Kerne zu finden sein. Tatsächlich wird auch eine P,F-Kopplung von 12.8 Hz gefunden. Die Linienbreite des ^{19}F -Singulets beträgt 1.3 Hz. In CDCl_3 -Lösung ist die Fläche des Dubletts (^{19}F - und ^{31}P -NMR) dreimal größer als die des Signals ohne Aufspaltung. Bei dem Isomer mit dem dreimal häufigeren Vorkommen handelt es sich also um das *syn*-Isomer **17**. Um dies zu überprüfen werden, wie auch schon bei den Brom-metaparacyclophanen **47** und **48** (Kap. 3.1.1.1), die chemischen Verschiebungen der Para-Ring-Protonen berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Die Addition der Substituenteneffekte des Diphenylphosphinosubstituenten auf δ_{H} in *p*-Xylol (Kap. 8.2) zu den bekannten [33] ^1H -Verschiebungen von 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**75**) ergibt die in **Abb. 33** gezeigten δ -Werte.

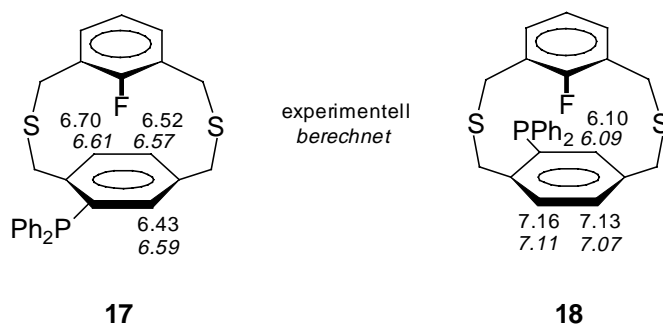


Abb. 33: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **17** und **18**

Der Vergleich der experimentellen mit den berechneten ^1H -Verschiebungen zeigt, daß die Zuordnung richtig ist. Ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der Zuordnung wird, wie auch schon bei den Verbindungen **47** und **48** (Kap. 3.1.1.1), durch den Vergleich der Kopplungen zwischen Fluor und den Para-Ring-Kohlenstoffen mit den entsprechenden F,C-Kopplungen im 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**75**) erhalten (**Abb. 34**).

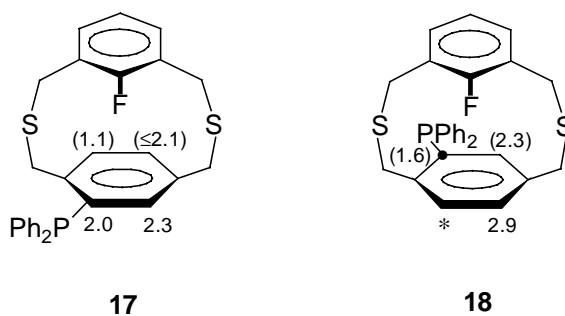


Abb. 34: Ausgewählte Fluor-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] der Kohlenstoffe des *para*-überbrückten Ringes von **17** und **18** (* kann aufgrund von Signalüberlagerungen nicht bestimmt werden)

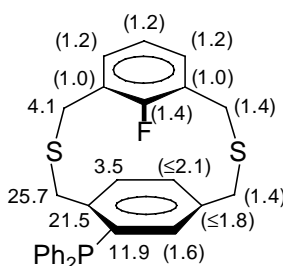
Im *syn*-Isomer **17** zeigen nur der zum Phosphor *ipso*-stehende Kohlenstoff und der *ortho*-ständige tertiäre Kohlenstoff eine Fluorkopplung. Bei Isomer

18 hingegen wird bei dem zum Phosphor in *para*-Position befindlichen Kohlenstoff eine Fluorkopplung beobachtet. Die F,C-Kopplung des tertiären *meta*-Kohlenstoffs kann aufgrund von Signalüberlagerungen nicht bestimmt werden. Die gemessenen Fluorkopplungen liegen in derselben Größenordnung wie im 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**75**) und unterstreichen noch einmal die Korrektheit der Zuordnung.

Im *syn*-Isomer **17** wird außerdem eine Fluor-Kopplung durch den Raum zum *ortho*-Kohlenstoff des einen der beiden diastereotopen Phenylringe beobachtet (2.4 Hz).

P,C- und P,H-Kopplungen

Im *syn*-Isomer **17** wird eine weitreichende Phosphorkopplung zum Brückenkohlenstoff C-3 von 4.1 Hz gemessen (**Abb. 35**). Kopplungen zwischen Phosphor und den Kohlenstoffen des *meta*-überbrückten Ringes werden aber nicht beobachtet. Die relativ großen Linienbreiten sind wahrscheinlich durch die Dynamik der Schwefelbrücken und des Phosphinosubstituenten bedingt, was experimentell jedoch nicht überprüft wurde.



zwischen Phosphor und dem Brückenproton 1-H_{syn} (Zuordnung von J durch $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren).

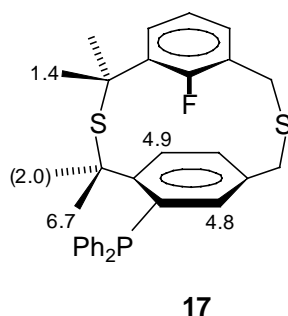


Abb. 36: P,H-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] in **17**

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des *anti*-Isomers **18** sind die Linienbreiten so groß, daß keine kleineren Phosphorkopplungen beobachtet werden können (**Abb. 37** und **Abb. 38**). Die Kopplung zwischen Phosphor und dem Brückenkohlenstoff C-3 muß im *anti*-Isomer **18** kleiner als 2.1 Hz sein.

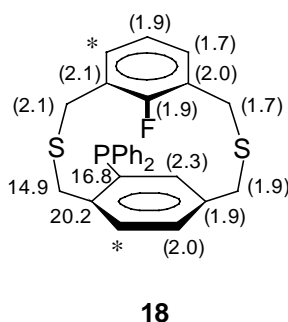


Abb. 37: Ausgewählte P,C-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] in **18**(* kann aufgrund von Signalüberlagerungen nicht bestimmt werden)

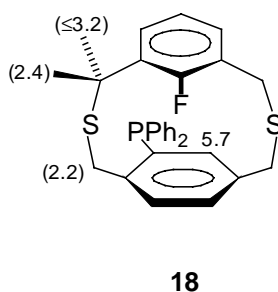


Abb. 38: P,H-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] in **18**

Lösungsmittelabhängigkeit von $J_{P,F}$

$J_{P,F}$ im *syn*-Isomer **17** zeigt nur eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit. So wird in Benzol- d_6 eine P,F-Kopplung von 11.6 Hz gemessen und in $CDCl_3$ eine Kopplung von 12.8 Hz. Die Änderung von $J_{P,F}$ korreliert aber nicht mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels (**Tab. 2**).

Tab. 2: Lösungsmittelabhängigkeit von $J_{P,F}$ in **17** (^{19}F -NMR, 188.31 MHz). Digitale Auflösung = 0.04 Hz.

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	$J_{P,F}$ [Hz]
Benzol- d_6	2.3	11.64
$CDCl_3$	4.8	12.81
CD_2Cl_2	9.1	12.21
Aceton- d_6	20.7	12.23
DMSO- d_6	46.7	12.15

Hochtemperatur-NMR-Experimente von **17** und **18**:

Im ^{19}F -NMR-Spektrum ($C_2D_2Cl_4$, 188.3 MHz) wird bei 85 ± 3 °C eine Koaleszenz der Signale beider Konformere beobachtet. Mit Hilfe der in [52] graphisch dargestellten Beziehung zwischen der Eigenbreite der NMR-Signale, der Geschwindigkeitskonstanten $k_{syn-anti}$, der Gleichgewichtskonstanten (*syn:anti*: 2.66 :1) und der Frequenzdifferenz $\Delta\nu$

(224 Hz) läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung vom *syn*- zum *anti*-Isomer zu $k_{\text{syn-anti}} = 170 \pm 30 \text{ s}^{-1}$ bestimmen. Für die Konstante der Rückumwandlung $k_{\text{anti-syn}}$ ergibt sich $450 \pm 30 \text{ s}^{-1}$. Daraus errechnen sich mit Hilfe der Eyring-Gleichung Energiebarrieren ΔG^\ddagger von $73.0 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die *syn-anti*- bzw. von $70.1 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die *anti-syn*-Umwandlung.

Aus ^{31}P -DNMR-Experimenten ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 81.0 MHz, $T_c = 66 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$) ergeben Barrieren von $71.2 \pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die *syn-anti*- und $68.4 \pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die *anti-syn*-Umwandlung.

Verantwortlich für die Abweichung der Energiebarrieren aus den beiden Experimenten (^{19}F - und ^{31}P -NMR) ist die Ungenauigkeit in T_c . Im ^{19}F -NMR-Spektrum entsteht bei zunehmender Temperatur im Bereich der Absorption des Signals des *anti*-Isomers **18** ein zusätzliches Signal (Reaktion von HCl aus $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ mit **17**, **18**), welches die Erkennung des Koaleszenzpunktes durch Überlagerung erschwert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist das Maximum des Signals des *anti*-Isomers **18** im Bereich der Koaleszenz sehr flach, so daß der Koaleszenzpunkt nur ungenau bestimmt werden kann.

Werden die Ergebnisse aus den ^{19}F - und ^{31}P -DNMR-Experimenten gemittelt, so erhält man die in **Abb. 39** gezeigten Rotationsbarrieren.

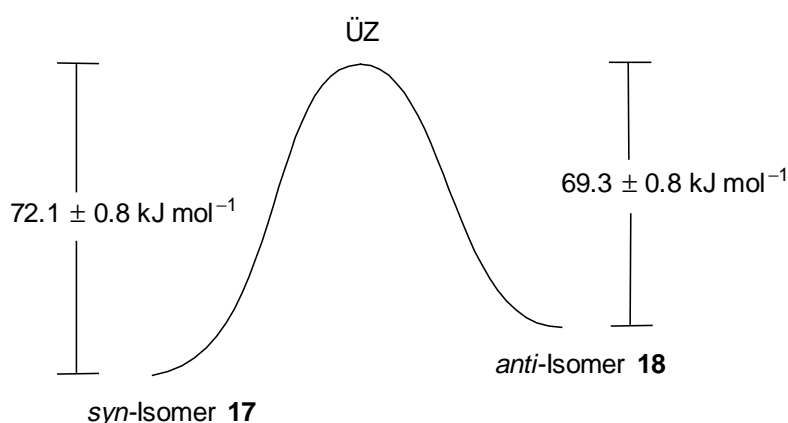


Abb. 39: Barrieren gegen das Umklappen des *meta*-überbrückten Ringes in **17** und **18**

Boekelheide *et al.* bestimmten für 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**75**) eine ähnliche Barriere (76.2 kJ mol^{-1}) [36]. Dies ist im Einklang mit der von diesen Autoren diskutierten Bewegung des *meta*-Phenylen-Ringes, bei dem der Fluor-Substituent in Position 9 durch das Zentrum des Cyclophansystems hindurchschwingt und deshalb die Energiebarriere nahezu unabhängig von der Art der Substitution des *para*-Phenylen-Ringes ist. Der Diphenylphosphino-Substituent in **17** bzw. **18** bewirkt eine Verringerung der Barriere um 4.1 bzw. 6.9 kJ mol^{-1} relativ zu **75**. Zum einen kann es durch Einführung der Phosphino-Gruppe zu einer Erhöhung der Grundzustandsenergie von **17** und **18**, zum anderen durch eine Geometrieänderung (bedingt durch den P-Substituenten) zu einer Erniedrigung des Übergangszustandes kommen. Beide Ursachen würden eine geringere Konformationsbarriere zur Folge haben. Lai *et al.* diskutieren beide Überlegungen bei der Verringerung der Rotationsbarriere in methylierten [2.2]Metaparacyclophanen relativ zum unsubstituierten Grundkörper [46].

3.2.1.2 13-Diphenylphosphino[2.2]metaparacyclophan (**19**)

Die ^1H - und ^{13}C -Signale des Phosphinocyclophans **19** können mit Hilfe von H,C-HMQC-, H,C-HMBC-Spektren eindeutig zugeordnet werden (Kap. 7.3.2.1.2). Die *syn/anti*-Anordnung der Brückenprotonen wird unter Zuhilfenahme eines H,H-COSY-LR-Spektrums ermittelt und durch eine iterative Analyse bestätigt.

Zuordnungsstrategie

In Lösung wird nur das *syn*-Isomer beobachtet. Dies wird schon beim Betrachten des Protonenspektrums deutlich. Die Signale j, k, und l gehören zu den Protonen des *para*-überbrückten Ringes. Diese drei Protonen sind im Vergleich zu den restlichen Ringprotonen am stärksten abgeschirmt.

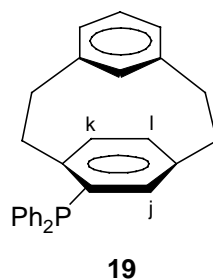


Abb. 40: Kennzeichnungen der ^1H -NMR-Signale des *para*-überbrückten Ringes in **19**

Es ist bekannt [47], daß im [2.2]Metaparacyclophan (**72**) zwei Paare von Para-Ring-Protonen unterscheidbar sind. Das eine Protonenpaar befindet sich im abschirmenden Bereich der magnetischen Anisotropie des *meta*-überbrückten Ringes, das andere außerhalb dieses Einflusses. So absorbieren nach [47] die Para-Ring-Protonen 12- und 13-H bei $\delta = 7.13$ und 15- und 16-H bei $\delta = 5.79$.

Werden die Substituenteneffekte der Diphenylphosphino-Gruppe auf δ_{H} in *p*-Xylol (Kap. 8.2) zu diesen Protonenverschiebungen addiert, so erhält man Schätzwerte für die chemischen Verschiebungen der Isomere **19** und **85** (Abb. 41).

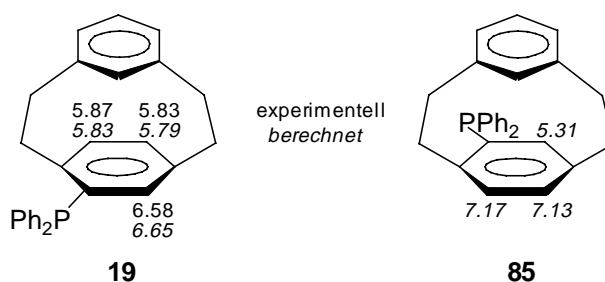


Abb. 41: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **19** im Vergleich zu den berechneten Verschiebungen des *anti*-Isomers **85**

Dieser Vergleich zeigt eindeutig, daß das Phosphinometaparacyclophan **19** in der *syn*-Konformation vorliegt, bei der sich der Phosphinosubstituent und das intraanulare Proton 8-H auf derselben Seite des Cyclophan-gerüsts befinden.

Mit H,C-HMQC-, H,C-HMBC-Spektren lassen sich sämtliche ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale zuordnen. Unklar ist aber zunächst die *syn/anti*-Orientierung der Brückenprotonen, deren Zuordnung mit Hilfe eines H,H-COSY-LR-Spektrums erläutert werden soll.

Nach [53] zeigen die Kreuzpeaks der Kopplungen über vier Bindungen zwischen den aromatischen und *syn*-benzylichen Protonen eine höhere Intensität als die Kreuzpeaks der Kopplungen zu den *anti*-benzylichen Protonen. Außerdem wurde in [54] gezeigt, daß die 5J -Zick-Zack-Kopplung zwischen benzylichen Protonen, deren C,H-Bindung in der Ringebene liegt, und dem *anti-meta*-ständigen Proton in der Größenordnung von 0.5 Hz liegt. Hingegen ist die Kopplung des benzylichen Protons mit dem *syn-meta*-ständigen Proton nahezu Null.

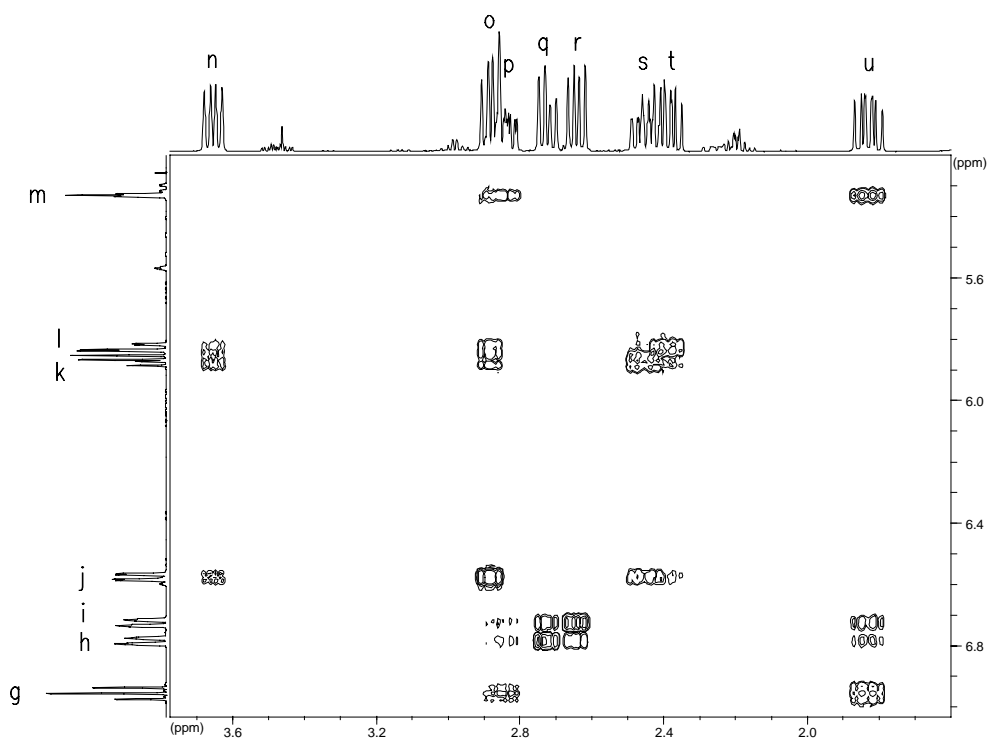


Abb. 42: Long-range-H,H-COSY-Spektrum (400 MHz) von **19**

Im H,H-COSY-LR-Spektrum von **19** (Abb. 42) zeigt das Signal k (Proton 15-H) einen intensiven Kreuzpeak mit Signal s, aber einen nur wenig intensiven mit n. Daneben ist eine Korrelation von k mit o, aber nicht mit t zu beobachten. Das Protonensignal l (Proton 16-H) zeigt einen starken Kreuzpeak mit t und einen schwächeren mit o. Außerdem beobachtet man im COSY-LR eine Kopplung von l mit n aber nicht mit s. Aus diesen Gründen müssen die Signale n und s den Protonen 1-H_{syn} bzw. 1-H_{anti} und die Signale o und t den Protonen 10-H_{syn} bzw. 10-H_{anti} zugeordnet werden. Das Protonensignal m (Proton 8-H) hat Kreuzpeaks mit den Signalen p und u, aber nicht mit den Signalen r oder q. Das Signal g (Proton 5-H) zeigt eine Korrelation mit u und p und nicht mit q oder r. Außerdem werden sehr intensive Kreuzpeaks von h (Proton 4-H) mit q und i (Proton 6-H) mit r beobachtet. Die Signale p und q müssen deshalb den Protonen 2-H_{syn} bzw. 2-H_{anti} und die Signale u und r den Brückenprotonen 9-H_{syn} bzw. 9-H_{anti} zugeordnet werden.

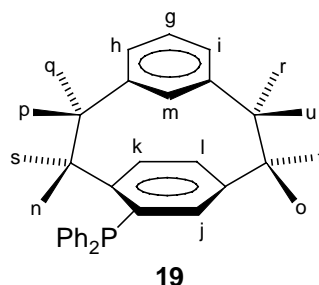


Abb. 43: Kennzeichnungen der ¹H-NMR-Signale des Cyclophangerüsts in **19**

Die iterative Analyse der Brückenprotonen (Abb. 44) zeigt, daß die Kopplungskonstanten ähnliche Werte aufweisen wie im bekannten [2.2]Metaparacyclophan (**72**) [47].

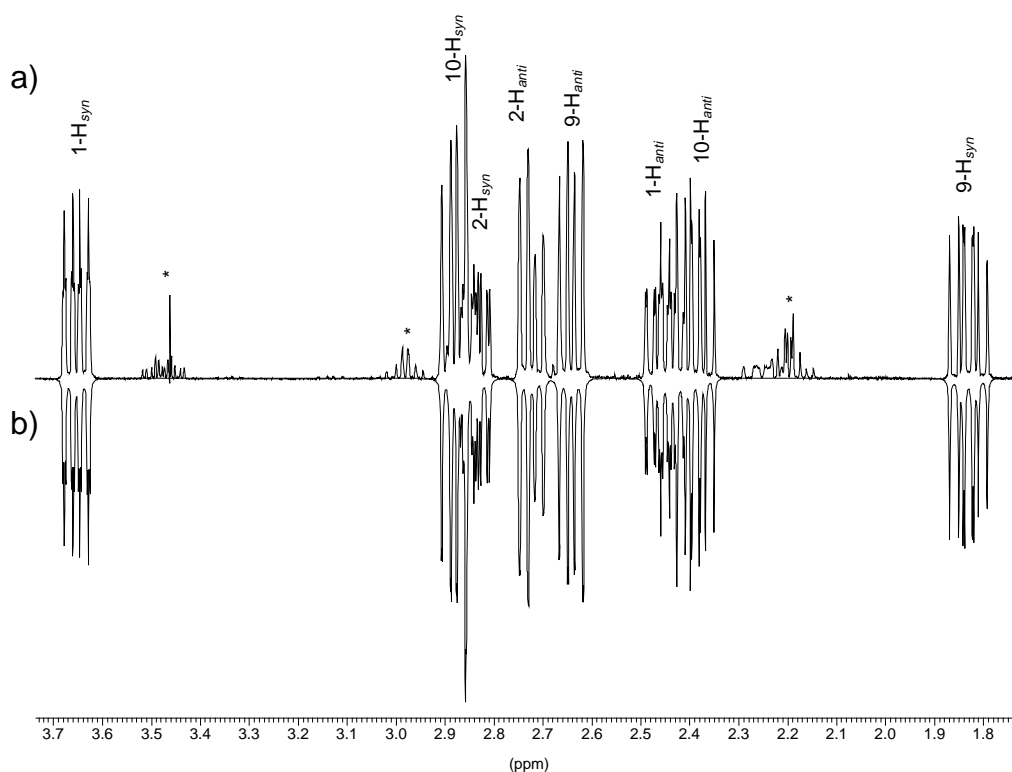


Abb. 44: Phosphorgekoppeltes ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) der Brückenprotonen von **19**: a) Experimentell bei Raumtemp. in CDCl₃ (*: Verunreinigung), b) Ergebnis der iterativen Analyse (R-Faktor = 2.3 %)

P,C- und P,H-Kopplungen

Neben den ³¹P-Kopplungen zu sämtlichen Kohlenstoffen in der Para-Ring-Ebene, beobachtet man auch kleine Kopplungen zu C-3 und C-4 im *meta*-überbrückten Ring (**Abb. 45**). Eine Kopplung zwischen Phosphor und C-8 kann nicht aufgelöst werden. Hier ist die Halbwertsbreite 0.4 Hz.

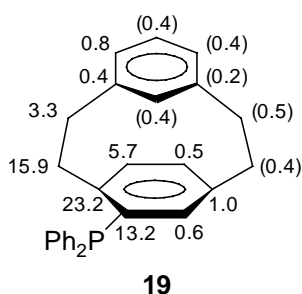


Abb. 45: Ausgewählte P,C-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] in **19**

Neben den ^{31}P -Kopplungen zu den Para-Ring-Protonen 12-H und 15-H wird auch eine Kopplung von 2.0 Hz zum Brückenproton 2- H_{syn} beobachtet (**Abb. 46**).

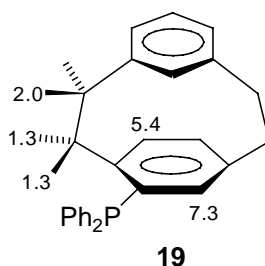


Abb. 46: P,H-Kopplungen [Hz] in **19**

3.2.1.3 X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (**20**) bzw. (**21**), X = 13, 15

Die Metaparacyclophane **20** und **21** liegen in Lösung im ungefähren Verhältnis von 2:1 vor und werden im Gemisch analysiert. Sie unterscheiden sich in der relativen Orientierung der Substituenten. Im *syn*-Isomer **20** befinden sich der Phosphor- und der Fluorsubstituent auf derselben Seite des Cyclophangerüsts. Im *anti*-Isomer **21** befinden sie sich auf entgegengesetzten Seiten. Mit Hilfe von H,C-HMQC-, H,C-HMBC-, H,H-COSY-LR- und NOESY-Spektren ist es möglich, die Signale beider Isomere vollständig zuzuordnen (Kap. 7.3.2.1.3). Die Zuordnung der ^{31}P - und ^{19}F -Signale von **20** und **21** gelingt anschließend durch den Vergleich der Integrale.

Zuordnungsstrategie

Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale erfolgt mit H,C-HMQC- und H,C-HMBC-Spektren. Die *syn/anti*-Orientierung der Brückenprotonen wird durch Zuhilfenahme eines H,H-COSY-LR-Spektrums (siehe Kap. 3.2.1.2) erhalten und durch ein NOESY-Spektrum bestätigt. Die Unterscheidung von $J_{\text{P,C}}$ und $J_{\text{F,C}}$ ist mit phosphorentkoppelten ^{13}C -Spektren möglich.

Die Identifizierung der Isomere erfolgt zu einem mit Hilfe des Protonenspektrums und zum anderen durch die Spin–Spin-Kopplung zwischen Fluor und den Kohlenstoffen des *para*-überbrückten Ringes.

Im ^1H -NMR-Spektrum gehören die Signale k1, k2 und l1 zu den aromatischen Para-Ring-Protonen des *syn*-Isomers **20**, die Signale e1, f1 und l2 zum *anti*-Isomer **21** (**Abb. 47**).

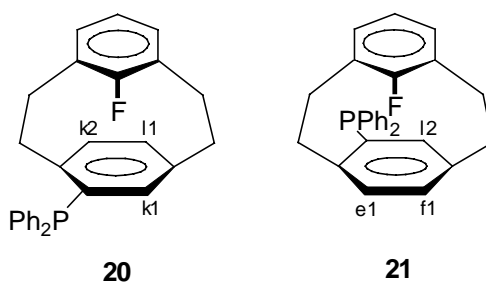


Abb. 47: Kennzeichnungen der ^1H -NMR-Signale des *para*-überbrückten Ringes in **20** und **21**

Die chemischen Verschiebungen dieser Protonen lassen sich abschätzen, indem man zu den bekannten Verschiebungen im 8-Fluor[2.2]metapara-cyclophan (**77**) [[33]: $\delta(12\text{-},13\text{-H}) = 7.17$, $\delta(15\text{-},16\text{-H}) = 5.92$] die Substituenteneffekte des Diphenylphosphino-Substituenten auf δ_{H} in *p*-Xylol (Kap. 8.2) addiert.

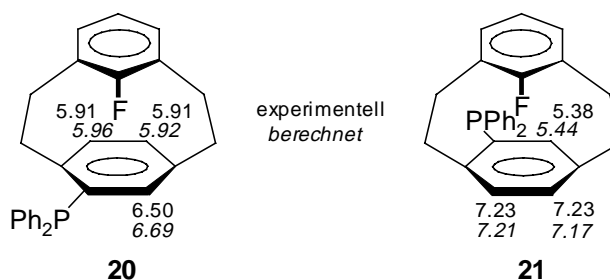


Abb. 48: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **20** und **21**

Der Vergleich der berechneten mit den experimentellen Verschiebungen in **Abb. 48** zeigt deutlich, daß es sich beim Isomer mit den Signalen k1, k2 und l1 der Para-Ring-Protonen um das *syn*-Isomer **20** handeln muß und daß die Signale e1, f1 und l2 zum *anti*-Isomer **21** gehören. Im literaturbekannten 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan (**77**) wird nach [33] eine Spin-Kopplung zwischen Fluor und den Para-Ring-Kohlenstoffen C-12 und C-13 von 3.7 Hz beobachtet. Diese Ergebnisse können ebenfalls zur Identifizierung der Isomere herangezogen werden. Im Isomer **20** existieren Fluor-Kopplungen gleicher Größenordnung mit den zum Phosphor *ortho*-ständigen (C-12) und *ipso*-ständigen (C-13) Kohlenstoffatomen des Cyclophangerüstes (**Abb. 49**). Im Isomer **21** hingegen werden ^{19}F -Kopplungen dieser Größe bei den zur Phosphino-Gruppe *meta*- und *para*-ständigen Kohlenstoffatomen (C-13 und C-12) beobachtet.

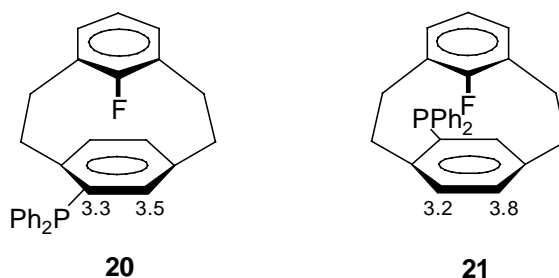


Abb. 49: Ausgewählte F,C-Kopplungen [Hz] in **20** und **21**

Neben diesen F,C-Kopplungen wird bei **20** im ^{13}C -NMR auch eine ^{19}F -Kopplung von 2.0 Hz zu den *ortho*-Kohlenstoffatomen des einen der beiden diastereotopen Phenylringe gefunden.

P,C-, P,H- und P,F-Kopplungen

Im *syn*-Isomer **20** existieren Phosphorkopplungen zu sämtlichen Kohlenstoffen des *para*-überbrückten Ringes, aber auch Kopplungen zu verschiedenen Kohlenstoffen des *meta*-Phenylen-Ringes (**Abb. 50**).

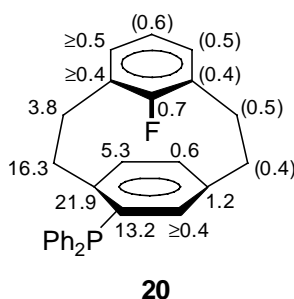


Abb. 50: Ausgewählte P,C-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] in **20**

P,H-Kopplungen in **20** können nur zu den Para-Ring-Protonen 12-H und 15-H und zum Brückenproton 2- H_{syn} aufgelöst werden (**Abb. 51**).

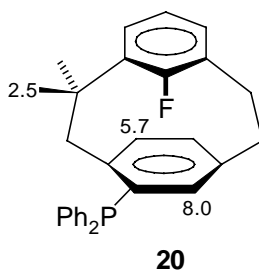


Abb. 51: Ausgewählte P,H-Kopplungen [Hz] in **20**

Aus der Feinstruktur der C,H-Korrelation ist zu entnehmen, daß in **20** $^4J_{P,C-2}$ und $^5J_{P,2-H_{syn}}$ entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen.

In **20** befinden sich Fluor- und der Phosphorsubstituent auf derselben Seite des Cyclophangerüsts und sind für eine through-space-Kopplung günstiger angeordnet als in **21**. Aus diesem Grund sollte beim *syn*-Isomer **20** eine größere P,F-Kopplung existieren als in **21**. Tatsächlich beobachtet man beim *syn*-Isomer eine P,F-Kopplung von 19.6 Hz ($CDCl_3$). Die P,F-Kopplung in **21** beträgt nur 0.7 Hz.

Aufgrund der geänderten Orientierung des *meta*-überbrückten Ringes im *anti*-Isomer **21** werden Phosphorkopplungen zu sämtlichen Kohlenstoffatomen dieses Ringes gefunden (**Abb. 52**). Besonders auffällig ist die starke Kopplung von 7.0 Hz zum Kohlenstoff C-4.

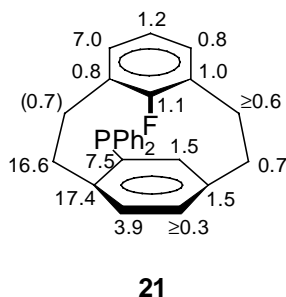


Abb. 52: Ausgewählte P,C-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] in **21**

Im *anti*-Isomer **21** wird auch eine Kopplung von ungefähr 2.8 Hz zwischen dem Phosphor und dem Proton 4-H im *meta*-überbrückten Ring beobachtet (**Abb. 53**). Diese Kopplung muß aufgrund der Überlagerung der Signale aus dem C,H-HETCOR-Spektrum entnommen werden. Aus der Feinstruktur der C,H-Korrelation ist zu erkennen, daß $J_{P,C-4}$ und $J_{P,4-H}$ dasselbe Vorzeichen besitzen. $^3J_{P,C-1}$ und $^4J_{P,1-H_{syn}}$ haben unterschiedliche Vorzeichen. Schaefer *et al.* [30] zeigten, daß in 2-(Diphenylphosphino)-benzaldehyd $^4J_{P,CHO}$ ein negatives und $^3J_{P,CHO}$ ein positives Vorzeichen besitzen. Deshalb ist in **21** die vermutliche Vorzeichenkombination ebenfalls $^3J_{P,C-1} > 0$ und $^4J_{P,1-H_{syn}} < 0$.

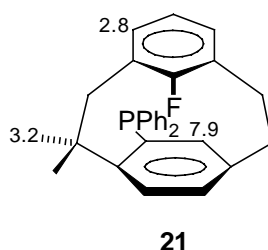


Abb. 53: Ausgewählte P,H-Kopplungen [Hz] in **21**

Lösungsmittelabhängigkeit von $J_{P,F}$

Die P,F-Kopplung im *syn*-Isomer **20** zeigt eine sehr geringe Lösungsmittelabhängigkeit (**Tab. 3**). Im *anti*-Isomer **21** bleibt $J_{P,F}$ beim Wechsel des Lösungsmittels konstant.

Tab. 3: Lösungsmittelabhängigkeit von $J_{P,F}$ in **20** und **21** (aus ^{19}F -NMR, 188.3 MHz). Digitale Auflösung ≤ 0.06 Hz.

Lösungsmittel	$J_{P,F}$ [Hz] von 20	$J_{P,F}$ [Hz] von 21
Benzol- d_6	20.3	0.7
CDCl_3	19.6	0.7
CD_2Cl_2	20.1	0.7
Methanol- d_4	20.1	0.7
Aceton- d_6	19.9	0.7
DMSO- d_6	20.3	0.7

Temperaturabhängigkeit der P,F-Kopplung

Hochtemperaturexperimente (^{31}P -NMR, 81.0 MHz) in 1,1,2,2-Tetrachlor-ethan- d_4 zeigen, daß die P,F-Kopplung im *syn*-Isomer **20** bis 107 °C nahezu konstant bleibt. Gleichzeitig folgt daraus, daß die Rotationsbarriere der *syn-anti*- bzw. der *anti-syn*-Umwandlung deutlich größer als 80 kJ mol $^{-1}$ ist. Vögtle hat gezeigt [55], daß in 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan (**77**) die Barriere größer als 95 kJ mol $^{-1}$ ist.

3.2.1.4 X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (22) bzw. (23), X = 13, 15

Die Diene **22** und **23** liegen neben dem 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien **78** als 10:5:6-Gemisch (^{19}F -NMR) vor. Die phosphino-substituierten Diene **22** und **23** unterscheiden sich in der Orientierung der Phosphorsubstituenten relativ zum *meta*-überbrückten Ring. Unter Zuhilfenahme von H,C-HMQC-, H,C-HMBC- und H,H-COSY-Spektren können die ^1H und ^{13}C -Signale der drei Verbindungen **22**, **23** und **78** zugeordnet (Kap. 7.3.2.1.4) und die Substanzen eindeutig identifiziert werden. Die ^{31}P - und ^{19}F -Signale werden aufgrund der Integrale zugeordnet.

Zuordnungsstrategie:

Aufgrund der Symmetrie der Verbindung **78** sind die Signale mit Hilfe der genannten 2D-Experimente leicht von denen der Diene **22** bzw. **23** zu unterscheiden. Die Identifizierung von **22** und **23** verläuft analog den Metaparacyclophanen **20** und **21**.

Im 8-Fluor-dien **78** werden zwei unterschiedliche Absorptionen der Para-Ring-Protonen beobachtet ($\delta = 7.24$ und 6.29). Die Protonen, welche auf der gleichen Seite wie der Fluorsubstituent liegen, zeigen eine größere chemische Verschiebung als die Protonen, die sich auf der anderen Seite des *para*-überbrückten Ringes befinden. Werden auch hier Diphenylphosphino-Substituenteneffekte (Kap. 8.2) zu diesen Verschiebungen addiert, so können die δ -Werte der Pararingprotonen in **22** und **23** abgeschätzt werden. In **Abb. 54** sind die berechneten den experimentellen Verschiebungen gegenübergestellt.

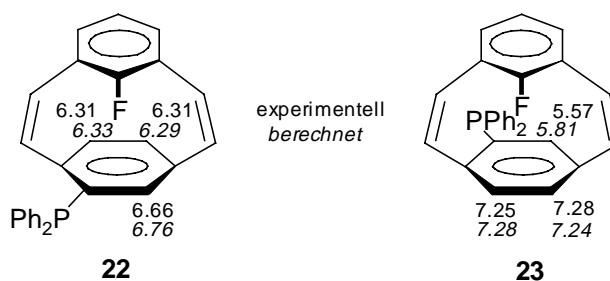


Abb. 54: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **22** und **23**

Die berechneten ^1H -Verschiebungen stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Am stärksten weicht der berechnete δ -Wert des zur PPh_2 -Gruppe *ortho*-ständigen Protons im *anti*-Isomer **23** von der experimentellen Verschiebung ab. Die Ursache ist in einer Änderung der Konformation des Metaparacyclophangerüsts relativ zu **78** sowie in einer veränderten Vorzugskonformation des PPh_2 -Substituenten zu suchen.

Im 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (**78**) wird eine through-space-Kopplung zwischen Fluor und den *syn*-ständigen Pararingkohlenstoffen von 4.5 Hz gemessen (**Abb. 55**). Diese F,C-Kopplung kann wie auch schon bei den Metaparacyclophanen in den vorangegangenen Kapiteln zur Unterscheidung von *syn*- und *anti*-Isomer herangezogen werden. In **Abb. 55** sind die through-space F,C-Kopplungen in **78**, **22** und **23** gezeigt.

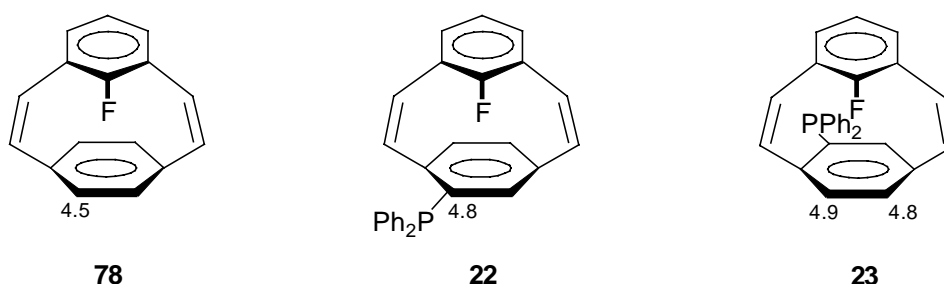


Abb. 55: Ausgewählte F,C-Kopplungen [Hz] in **78**, **22** und **23**

Im *syn*-Isomer **22** wird weiterhin eine through-space-Kopplung von 0.8 Hz zwischen Fluor und den *ortho*-Kohlenstoffatomen des einen der beiden diastereotopen Phenylringe beobachtet.

P,C-, P,H- und P,F-Kopplungen

Im *syn*-Isomer **22** bestehen neben den Phosphorkopplungen zu den Para-Ring-Kohlenstoffen auch kleinere P-Kopplungen zu verschiedenen Kohlenstoffen des *meta*-überbrückten Ringes (**Abb. 56**).

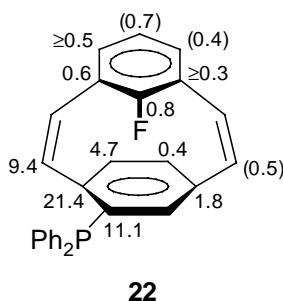


Abb. 56: Ausgewählte P,C-Kopplungen (Linienbreiten) [Hz] im *syn*-Isomer **22**

Phosphor-Kopplungen zu den weiter entfernten Meta-Ring-Protonen in **22** können nicht aufgelöst werden.

Da sich im *syn*-Isomer **22** die Phosphor- und Fluorsubstituenten auf derselben Seite des Cyclophansystems befinden und daher der P,F-Abstand geringer ist als im *anti*-Isomer **23**, sollte die P,F-Kopplung größer sein als im *anti*-Isomer. In der Tat wird in beim *syn*-Isomer **22** in CDCl₃-Lösung eine P,F-Kopplung von 9.9 Hz gemessen. Im *anti*-Isomer **23** hingegen beträgt die P,F-Kopplung nur 0.5 Hz.

Im *anti*-Isomer **23** werden Phosphorkopplungen zu sämtlichen Kohlenstoff des *meta*-überbrückten Ringes beobachtet (**Abb. 57**). Leider kann die P,C-Kopplung an C-4 nicht bestimmt werden, da das ¹³C-Signal von anderen überlagert wird.

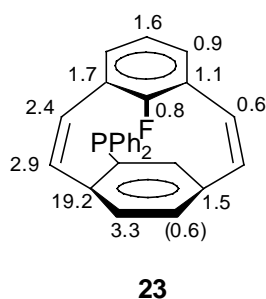


Abb. 57: Ausgewählte P,C-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] im *anti*-Isomer **23**

Auch im *anti*-Isomer **23** können die Phosphorkopplungen zu den Meta-Ring-Protonen aufgrund der großen Signaldichte nicht bestimmt werden.

3.2.2 Paracyclophane

Die Phenylgruppen des Phosphinosubstituenten sind aufgrund der Chiralität des substituierten Paracyclophangerüsts diastereotop.

3.2.2.1 5-Diphenylphosphino-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (24)

Die Zuordnung sämtlicher ^1H - und ^{13}C -Signale ist mit C,H-HETCOR-, COLOC-, H,H-COSY-, H,H-COSY-LR- und NOE-Differenz-Spektren möglich (Kap. 7.3.2.2.1).

Zuordnungsstrategie

Die Signale beider *para*-überbrückten Ringe inklusive der daran gebundenen Methylengruppen werden zunächst mit C,H-HETCOR- und COLOC-Spektren zugeordnet. Unklar ist aber die relative Anordnung der Ringe zueinander. Mit einem H,H-COSY-LR-Spektrum lassen sich die Protonen, die zu derselben Brücke des Cyclophans gehören, einfach erhalten. NOE-Experimente (**Tab. 4**) ergeben dann die relative Anordnung der Ringe zueinander.

Tab. 4: NOE-Liste von **24**

Eingestrahlt bei Signal	NOE beobachtet bei Signal
t	m
l	a/b/c, j, s
k	g/h, r
m	a/b/c, f, l, t

Bei Einstrahlung in l, zeigen a und/oder b und/oder c einen NOE-Effekt. Da a, b und c zum Phenylring(II) gehören, muß dieser Phenylring näher am unsubstituierten *para*-überbrückten Cyclophanring sein als der Phenylring(I).

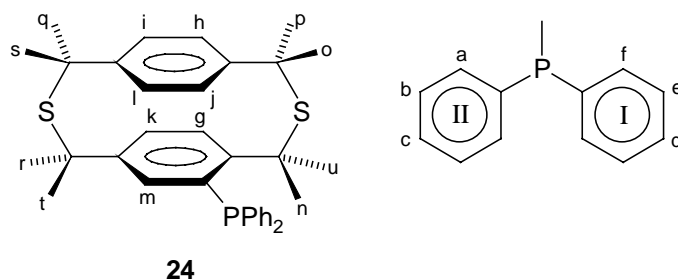


Abb. 58: Kennzeichnungen der ^1H -NMR-Signale in **24**

Um die chemischen Verschiebungen der fluorierten Derivate **25-28** abzuschätzen und so eine Zuordnung zu ermöglichen, ist es notwendig ^1H - und ^{13}C -Substituenteneffekte der Diphenylphosphino-Gruppe auf die Verschiebungen im 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**79**) zu bestimmen. Die Substituenteneffekte werden an einem Gemisch von **24** und **79** ermittelt. In den **Abb. 59** und **Abb. 60** sind die Substituenteneffekte der Diphenylphosphino-Gruppe auf die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen von **79** wiedergegeben.

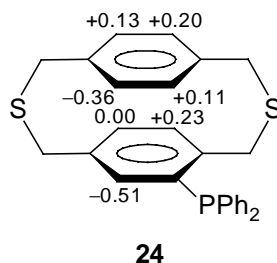


Abb. 59: Diphenylphosphino-Substituenteneffekte $\Delta\delta(^1\text{H})_{\text{PPh}_2}$ auf die Verschiebungen der aromatischen Protonen in 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**79**)

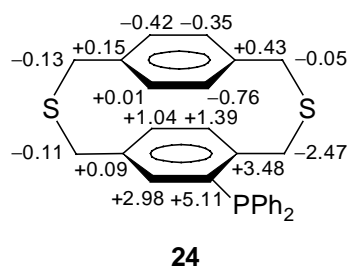


Abb. 60: Diphenylphosphino-Substituenteneffekte $\Delta\delta(^{13}\text{C})_{\text{PPh}_2}$ auf die ^{13}C -Verschiebungen in 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**79**)

P,C- und P,H-Kopplungen

In **Abb. 61** sind die P,C-Kopplungen in **24** gezeigt. Es wird eine through-space-Kopplung von 2.7 Hz zwischen dem Phosphorkern und dem hierzu pseudo-*geminalen* Kohlenstoff C-15 beobachtet. Daneben wird auch eine kleinere Phosphorkopplung von 0.8 Hz am Brückenkohlenstoff C-1 gefunden.

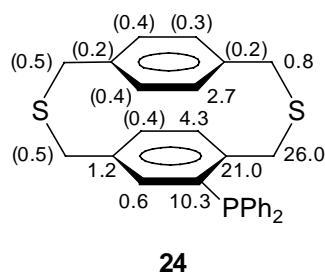


Abb. 61: P,C-Spin-Spin-Kopplungen (LW) [Hz] im 5-Diphenylphosphino-2,11-dithia[3.3]-paracyclophan (**24**)

Spin-Kopplungen zwischen Phosphor und weiter entfernten Protonen können nicht aufgelöst werden. Auffällig ist eine große P,H-Kopplung über vier Bindungen zum Brückenproton 3- H_{syn} von 6.2 Hz (**Abb. 62**).

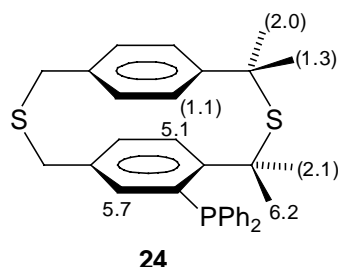


Abb. 62: Ausgewählte P,H-Spin-Spin-Kopplungen (LW) [Hz] im 5-Diphenylphosphino-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**24**)

3.2.2.2 5-Diphenylphosphino-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**25**)-(28), X = 14, 15, 17, 18

Die Verbindungen **25-28** unterscheiden sich in der Position des Fluors relativ zum Phosphorsubstituenten. Sie entstanden bei der Synthese aus dem Gemisch **43-46** nebeneinander im Verhältnis 10:13:10:11 (^{19}F -NMR). Da es nicht gelang, die Substanzen chromatographisch oder durch Kristallisation voneinander zu trennen, werden sie im Gemisch NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale gelingt mit H,H-COSY-, H,H-COSY-LR-, H,C-HSQC- und H,C-HMBC-Spektren (Kap. 7.3.2.2.2). Die Unterscheidung von $J_{\text{P,C}}$ und $J_{\text{F,C}}$ ist mit phosphorentkoppelten ^{13}C -Spektren möglich. Sämtliche ^{13}C -Signale des Cyclophangerüsts sowie sämtliche Signale der aromatischen Cyclophanprotonen können eindeutig zugeordnet werden. Die Fluorsignale werden anschließend mit Hilfe eines F,H-HETCOR-Experimentes zugewiesen. Die ^{31}P -Signale werden mit Hilfe von selektiv phosphorentkoppelten ^1H -NMR-Experimenten zugeordnet. Mit Hilfe von Inkrementberechnungen werden die Zuordnungen der ^1H - und ^{13}C -Signale überprüft.

Zuordnungsstrategie

Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale ist in **Abb. 63** gezeigt. Aufgrund der chemischen Verschiebungen, Multiplizitäten und Kopplungskon-

stanten, lassen sich die ^{13}C -Resonanzen in verschiedene Gruppen einteilen (**Tab. 5**).

Tab. 5: Gruppeneinteilung der ^{13}C -Signale von **25-28**

$\delta(^{13}\text{C})$	Multi.	J [Hz]	Signalgruppe	Gruppeneinteilung
160.0-158.7	s	$J_{\text{F,C}} = 245.1\text{-}245.6$	A1-A4	<i>ipso</i> -C zu Fluor
139.7-138.2	s	$J_{\text{P,C}} = 19.7\text{-}21.7$	B1, B2, C2, C4	<i>ortho</i> -C _{qua} zu PPh ₂
138.9-138.3	s	$J_{\text{F,C}} = 7.3\text{-}7.6$	B3, B4, C1, C3	<i>meta</i> -C _{qua} zu Fluor
136.8-135.5	s	$J_{\text{P,C}} = 7.9\text{-}11.8$	D1, D2, D3, D4, E1, E2, E4, F2	C _{ipso} Ph
136.2-134.6	s	$J_{\text{P,C}} = 0.8\text{-}1.4$	E3, F1, F3, H4	<i>meta</i> -C _{qua} zu PPh ₂
135.4-135.0	s	$J_{\text{P,C}} = 11.4\text{-}12.6$	F4, G1, G3, G4	<i>ipso</i> -C zu PPh ₂
135.2-133.2	d	$J_{\text{P,C}} = 19.1\text{-}21.0$	G2, H1, H2, H3, I1, I2, I3, J1 (doppelte Intensitäten)	C _{ortho} Ph
133.3-131.2	d	$J_{\text{P,C}} \leq 0.7$	I4, J2, J3, K3	<i>ortho</i> -CH zu PPh ₂
131.5-130.9	d	$J_{\text{F,C}} = 4.1\text{-}4.6$	J4, K1, K2, L1	<i>meta</i> -CH zu Fluor
131.0-129.3	d	$J_{\text{P,C}} = 3.7\text{-}4.6$	K4, L2, L4, M3	<i>meta</i> -CH zu PPh ₂
130.9-128.8	d	LW = 0.4-0.6	L3, M1, M2, N4	<i>para</i> -CH zu PPh ₂
129.4-129.0	d	$J_{\text{P,C}} = 0.6\text{-}0.7$	M4, N1, N2, N3	C _{para} Ph
128.8-128.4	d	$J_{\text{P,C}} = 6.8\text{-}7.6$	O1, O2, O3, P1, P4, Q1, Q2, Q3 (doppelte Intensitäten)	C _{meta} Ph
128.7-128.4	d	$J_{\text{P,C}} \leq 0.6$	O4, P2, P3, Q4	C _{para} Ph
125.4-124.6	d	$J_{\text{F,C}} = 3.0\text{-}3.1$	R1-R4	<i>para</i> -C zu Fluor
123.9-122.5	s	$J_{\text{F,C}} = 14.1\text{-}14.6$	S1-S4	<i>ortho</i> -C _{qua} zu Fluor
116.4-116.0	d	$J_{\text{F,C}} = 22.2\text{-}23.3$	T1-T4	<i>ortho</i> -CH zu Fluor
38.3-37.6	t	LW = 0.7	U1, U2, U4, V4	<i>meta</i> -CH ₂ zu PPh ₂
37.9-37.2	t	$J_{\text{F,C}} = 1.8\text{-}2.7$	U3, V1, V2, V3	<i>meta</i> -CH ₂ zu Fluor
36.3-34.6	t	$J_{\text{P,C}} = 24.0\text{-}29.9$	W1-W4	<i>ortho</i> -CH ₂ zu PPh ₂
31.6-29.1	t	$J_{\text{F,C}} = 1.8\text{-}3.6$	X1-X4	<i>ortho</i> -CH ₂ zu Fluor

Die Signale R1, R2 und R3 erscheinen im ^{13}C -NMR als Dublett durch die Kopplung mit dem *para*-ständigen Fluor. Nur R4 erscheint in dieser

Gruppe als Dublett von Dubletts durch eine zusätzliche Kopplung von 2.4 Hz mit dem Phosphor. Im pseudo-*para*-Isomer **25** befindet sich der zu R4 gehörende Kohlenstoff pseudo-*geminal* zum Phosphor und kann aufgrund des geringeren Abstandes eine $J_{P,C}$ zeigen. Das Signal R4 ist dem Kohlenstoff C-17 im pseudo-*para*-Isomer **25** zuzuordnen.

Das Signal R1 zeigt im HSQC-Spektrum einen Kreuzpeak mit dem stark hochfeldverschobenen Signal I3. Das zugehörige Proton kann aufgrund der berechneten Substitutionseffekte nur pseudo-*ortho* zum Phosphorsubstituenten und *para* zum Fluor stehen. Dies lässt sich mit einer Zuordnung von R1 zum Kohlenstoff C-18 im pseudo-*meta*-Isomer **26** vereinbaren.

Die Signale T1, T2 und T4 erscheinen als Dublett infolge der Kopplung mit dem *ortho*-ständigen Fluor. Das Signal T3 hingegen erscheint als Dublett von Dubletts durch die Kopplung mit Fluor und dem Phosphorkern. Auch hier ist die größte through-space ^{31}P - ^{13}C -Kopplung in dem Fall zu erwarten, in dem das Kohlenstoffatom pseudo-*geminal* zum Phosphorsubstituenten steht. Das Signal T3 kann also nur dem Kohlenstoff C-17 im pseudo-*ortho*-Isomer **28** zugeordnet werden.

Das Signal T4 zeigt im HMBC-Spektrum einen Kreuzpeak mit dem Protonensignal I3 und ist deshalb dem Kohlenstoff C-14 des pseudo-*meta*-Isomers **26** zuzuordnen.

Das Signal T1 zeigt im HSQC-Spektrum einen Kreuzpeak mit dem stark hochfeldverschobenen Proton I4. I4 kann unter Zuhilfenahme der berechneten Substituenteneffekte nur dem Proton zugeordnet werden, das pseudo-*ortho* zum Phosphorsubstituenten steht. T1 gehört also dem Kohlenstoff C-18 im pseudo-*gem*-Isomer **27**.

Mit Hilfe des HMBC lässt sich nun aus dem Kreuzpeak von R3 mit I4 auch das zum Signal R3 gehörende Kohlenstoffatom als C-14 des pseudo-*gem*-Isomers **27** identifizieren.

Aus der Gruppe der zum Fluor *para*-ständigen C-Atome sind bis auf das entsprechende Kohlenstoffatom im pseudo-*ortho*-Isomer **28** alle zugeordnet. Das Signal R2 hat im HMBC einen Kreuzpeak mit dem

Protonensignal k1 oder j4. Aus dem HSQC geht hervor, daß k1 oder j4 mit T3 (C-17, ps-o) korreliert; es muß deshalb zum Kohlenstoff C-15 des pseudo-*ortho*-Isomers **28** gehören.

Aus der Signalgruppe der zum Fluor *ortho*-ständigen *tertiären* Kohlenstoffatome sind bis auf das zum pseudo-*para*-Isomer **25** gehörenden Kohlenstoffatom alle zugeordnet. T2 zeigt im HSQC einen Kreuzpeak mit j3. Im HMBC ist eine Konnektivität von j3 mit dem bereits zugeordneten ¹³C-Signal R4 (C-17, **25**) zu erkennen. Deshalb gehört das Signal T2 zu der Resonanz des Kohlenstoffatoms C-15 des pseudo-*para*-Isomers **25**.

Die Signale S1 bis S4 können unter der Zuhilfenahme des HMBC und der bereits bekannten *meta*-ständigen Protonen zugeordnet werden.

Die Zuordnung der zum Fluor *meta*-ständigen *tertiären* Kohlenstoffe erfolgt mit Hilfe der HSQC- und H,H-COSY-Spektren. Die Signale der zum Fluor *para*-ständigen Protonen sind bekannt. Im H,H-COSY-Spektrum sind Kreuzpeaks mit den benachbarten Protonen zu erkennen. Durch das HSQC-Spektrum lassen sich dann die Signale der zum Fluor *meta*-ständigen Kohlenstoffatome identifizieren (K2: C-18 **25**, L1: C-17 **26**, K1: C-15 **27**, J4: C-14 **28**).

Die Zuordnung der zum Fluor *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome ist leicht mit dem HMBC-Spektrum möglich. Dort korrelieren A1 oder A2 mit k2 (18-H, **25**). Also sind A1 oder A2 dem Kohlenstoffatom C-14 im pseudo-*para*-Isomer **25** zuzuordnen.

I3 (18-H, **26**) zeigt im H,H-COSY-Spektrum einen Kreuzpeak mit i1. Deshalb gehört das Triplett i1 zum Proton 17-H im pseudo-*meta*-Isomer **26**. Mit Hilfe des HMBC-Spektrums lassen sich dann A2 oder A1 dem Kohlenstoffatom C-14 des pseudo-*meta* Isomers **26** zuordnen.

Das Signal g3 (15-H, **27**) hat im HMBC einen Kreuzpeak mit A3. Deshalb kann A3 dem Kohlenstoff C-17 im pseudo-*gem*-Isomer **27** zugeordnet werden.

Da die Signale A1 und A2 zu den pseudo-*para*- und pseudo-*meta*-Isomeren **25** bzw. **26** gehören und A3 zum pseudo-*gem*-Isomer **27** zugeordnet wurde, muß das Signal A4 die Absorption des zum Fluor *ipso*-

ständigen Kohlenstoffs des pseudo-*ortho*-Isomers **28** sein. Zeigen läßt sich dies durch einen Kreuzpeak im HMBC von h1 (14-H, **28**) mit A4.

Die Signalgruppe B3, B4, C1, C3 gehört zu den zum Fluor *meta*-ständigen quartären Kohlenstoffatomen. Die Zuordnung ist durch Korrelationen im HMBC-Spektrum dieser Kohlenstoffe mit den bereits zugeordneten *meta*-ständigen Protonen möglich.

Die zum Fluor *ortho*-ständigen Brückenkohlenstoffe der Signalgruppe X1-X4 lassen sich ebenfalls leicht mittels HMBC-Spektrum durch Kopplungen mit den zum Fluor *meta*-ständigen Protonen (Signale k2, i1, g3, h1) identifizieren. So gehört das ^{13}C -Signal X1 zum Kohlenstoff C-1 im pseudo-*meta*-Isomer **26**, X2 zu C-12 im pseudo-*para*-Isomer **25**, X3 zu C-1 im pseudo-*gem*-Isomer **27** und X-4 zu C-12 im pseudo-*ortho*-Isomer **28**.

Die sich zum Fluor in *meta*-Position befindlichen Brückenkohlenstoffe können in gleicher Weise identifiziert werden. Hier kann nicht zwischen V1 und V2 unterschieden werden. Die fluorsubstituierten Hälften der Cyclophangerüste sind nun vollständig zugeordnet.

Die Signale der Brückenprotonen, die an die zum Fluor *ortho*- und *meta*-ständigen Brückenkohlenstoffe gebunden sind, können aus dem HSQC-Spektrum entnommen werden.

Mit dem HMBC-Spektrum lassen sich nun die Brückenkohlenstoffe der phosphorsubstituierten Cyclophanhälfte zuordnen. So korrelieren V4 mit n3 und t4 (12- H_{syn} und $-\text{H}_{\text{anti}}$, **28**), W1 mit n4 (1- H_{syn} oder $-\text{H}_{\text{anti}}$, **26**), W2 mit o2 (1- H_{syn} oder $-\text{H}_{\text{anti}}$, **28**), W3 mit o1 (1- H_{syn} oder $-\text{H}_{\text{anti}}$, **25**) und W4 mit m4 und t1 (1- H_{syn} und $-\text{H}_{\text{anti}}$, **27**).

In der Gruppe der zum Phosphor *ortho*-ständigen quartären Kohlenstoffe (Signalgruppe B1, B2, C2, C4) zeigen sich im HMBC-Spektrum Korrelationen von B1 mit m3 und s2 (3- H_{syn} und $-\text{H}_{\text{anti}}$, **26**), B2 mit m2 und s3 (3- H_{syn} und $-\text{H}_{\text{anti}}$, **25**), C2 mit n1 (3- H_{syn} , **28**) und C4 mit m1 (3- H_{syn} , **27**). B1 ist also C-4 im pseudo-*meta*-Isomer **26**, B2 C-4 im pseudo-*para*-Isomer **25**, C2 C-4 im pseudo-*ortho*-Isomer **28** und C4 C-4 im pseudo-*gem*-Isomer **27** zuzuweisen.

Durch weitere Kreuzpeaks von B1, B2, C2 und C4 mit den Protonensignalen k4, k3, l1 und l2 lassen sich die zum Phosphorsubstituenten *ortho*-ständigen Protonen identifizieren. Zum einen können die Signale dieser Protonen von den Signalen der sich zum Phosphor in *para*-Position befindlichen Protonen mit Hilfe des H,H-COSY-Spektrums unterschieden werden, zum anderen stimmen die berechneten chemischen Verschiebungen (**Abb. 64** bis **Abb. 67**) gut mit den experimentellen Werten überein.

Die Zuordnung der restlichen aromatischen Protonen und Kohlenstoffatome der phosphorsubstituierten Hälfte des Cyclophansystems kann nun leicht mit Hilfe der HSQC-, HMBC- und H,H-COSY-Spektren komplettiert werden. Die Kürzel für die ^{13}C - und ^1H -Signale von **25-28** sind in **Abb. 63** den jeweiligen Atompositionen zugeordnet.

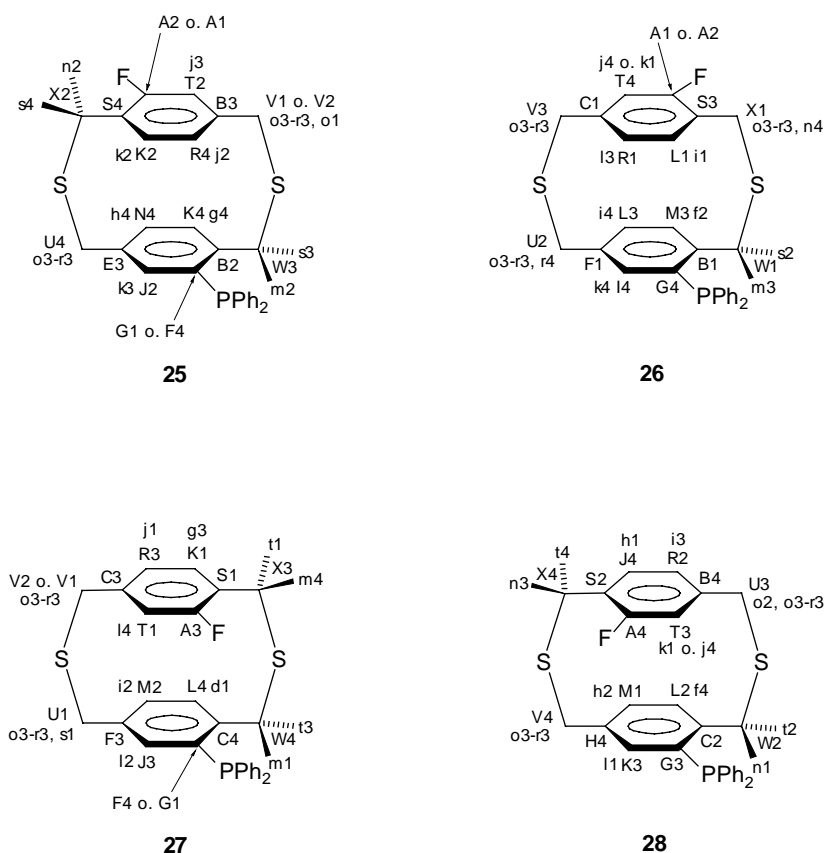


Abb. 63: ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Isomere pseudo-*para* **25**, pseudo-*meta* **26**, pseudo-*gem* **27** und pseudo-*ortho* **28**

Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale wird mit durch Inkrementrechnungen abgeschätzten chemischen Verschiebungen überprüft. Diese Schätzwerte der Verschiebungen werden durch Addition von Diphenylphosphino- (Kap. 3.2.2.1) und bekannten Fluorsubstituenteneffekten [50] zu den Verschiebungen in 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**79**) erhalten. **Abb. 64** bis **Abb. 67** zeigen den Vergleich der experimentellen mit den berechneten δ -Werten.

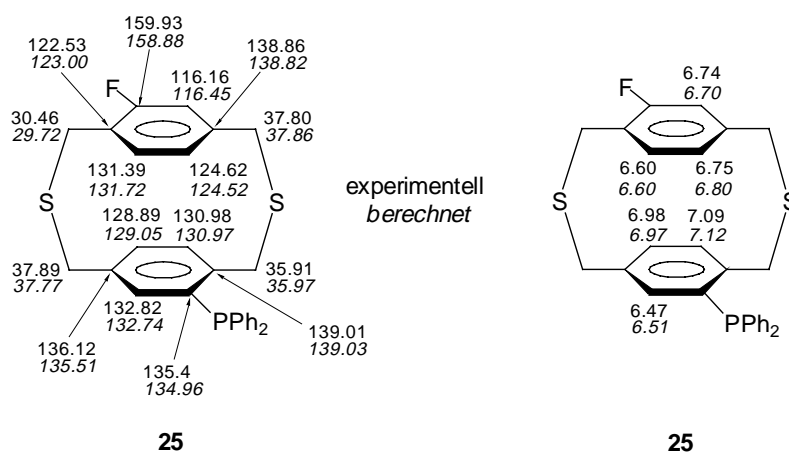


Abb. 64: Experimentelle und berechnete ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen im pseudo-*para*-Isomer **25**

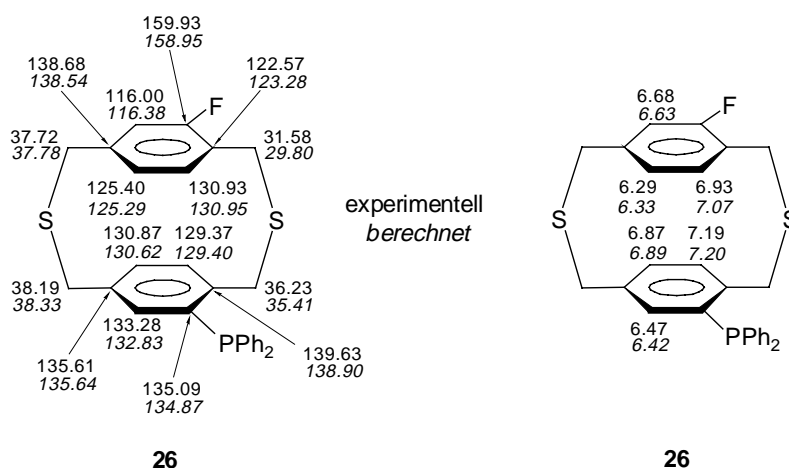


Abb. 65: Experimentelle und berechnete ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen im pseudo-*meta*-Isomer **26**

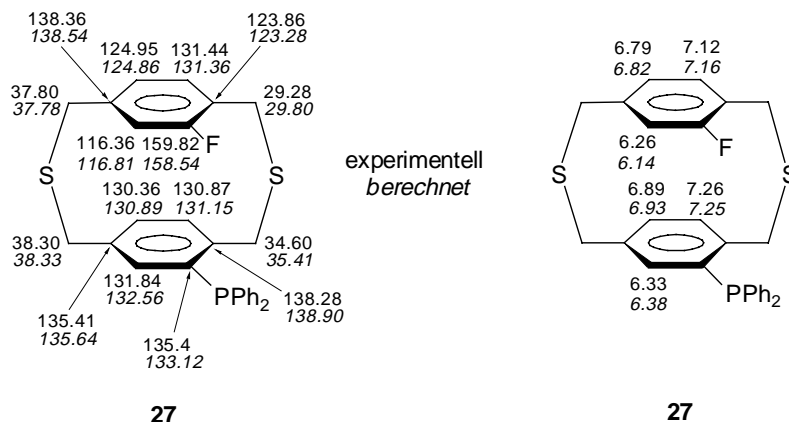


Abb. 66: Experimentelle und berechnete ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen im pseudo-gem-Isomer **27**

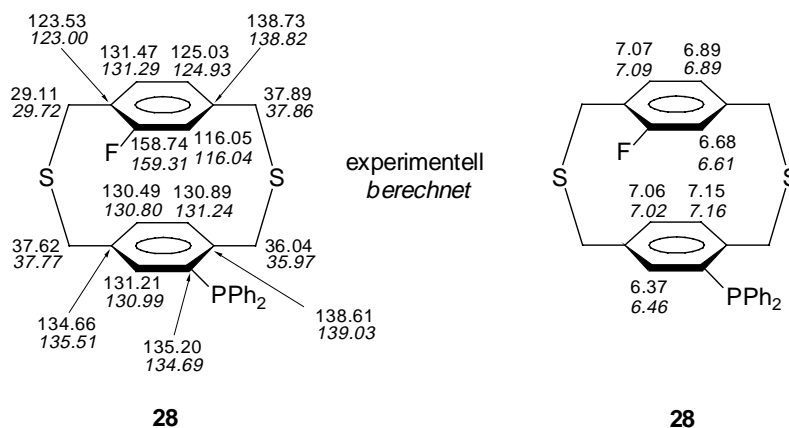


Abb. 67: Experimentelle und berechnete ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen im pseudo-ortho-Isomer **28**

Die berechneten ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen stimmen gut mit den experimentellen Werten überein und bestätigen die Richtigkeit der Zuordnungen.

Die *syn*- und *anti*-Anordnung der Brückenprotonen erfolgt durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen mit 5-Diphenylphosphino-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**24**) und 5-Fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan [32].

Die ^{19}F -Signale werden anschließend mit Hilfe eines auf 8.5 Hz optimierten F,H-HETCOR-Experiments zugeordnet. Es werden die in **Tab. 6** gezeigten Korrelationen beobachtet.

Tab. 6: Zuordnung der ^{19}F -Signale (188.31 MHz) in **25-28**

Signal	$\delta(^{19}\text{F})$	$J_{\text{P,F}}$ bzw. LW [Hz]	F,H-HETCOR	Zuordnung
α	-116.06	$J_{\text{P,F}} = 51.38$ LW = 1.18	g3, l4	pseudo- <i>gem</i> -Isomer 27
β	-117.97	LW = 7.96	i1, j4 o. k1	pseudo- <i>meta</i> -Isomer 26
γ	-118.89	LW = 3.48	h1, k1 o. j4	pseudo- <i>ortho</i> -Isomer 28
δ	-119.14	LW = 9.46	j3, k2(w)	pseudo- <i>para</i> -Isomer 25

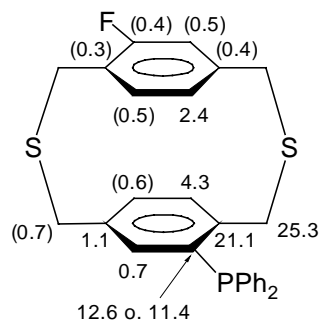
Das ^{19}F -Signal α , welches in CDCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur eine P,F-Kopplung von 51.4 Hz aufweist, gehört zum pseudo-*gem*-Isomer **27**. Die anderen Fluorsignale erscheinen als breite Singulets.

Die ^{31}P -NMR-Signale werden mit Hilfe von selektiv phosphorentkoppelten ^1H -NMR-Spektren zugeordnet (**Tab. 7**). Aufgrund der großen Signaldichte im Bereich der aromatischen Protonen, werden nur die ^1H -Signale der Brückenprotonen zur Zuordnung herangezogen.

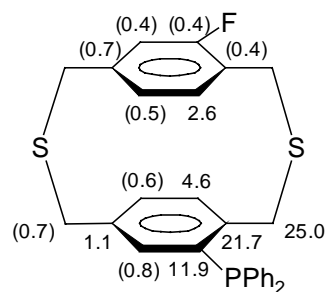
Tab. 7: $^1\text{H}\{\text{sel. } ^{31}\text{P}\}$ (200.13 MHz)

Eingestrahlt bei Signal	$\delta(^{31}\text{P})$	^{31}P -Entkopplung beobachtet bei Signal	Zuordnung
Ξ	-11.16	n1	pseudo- <i>ortho</i> -Isomer 28
Π	-12.13	m2	pseudo- <i>para</i> -Isomer 25
Ψ	-13.60	m3	pseudo- <i>meta</i> -Isomer 26
Ω	-13.69	m1 (und m3)	pseudo- <i>gem</i> -Isomer 27

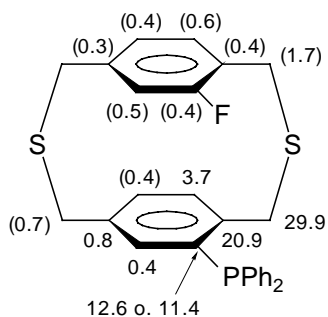
P,C- und P,H-Kopplungen



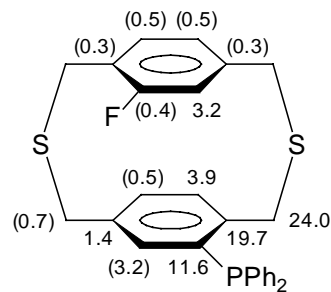
25



26



27



28

Abb. 68: P,C-Kopplungen (LW) [Hz] in 25-28

Bei den Verbindungen **25**, **26** und **28** wird eine through-space-Kopplung zwischen dem Phosphoratom und dem jeweiligen Kohlenstoff in pseudo-*geminaler* Position beobachtet. In der pseudo-*ortho*-Verbindung **28** ist diese Kopplung mit 3.2 Hz am größten. In dem pseudo-*gem*-Isomer hingegen kann keine ^{31}P -Kopplung zu C-15 aufgelöst werden (LW = 0.4).

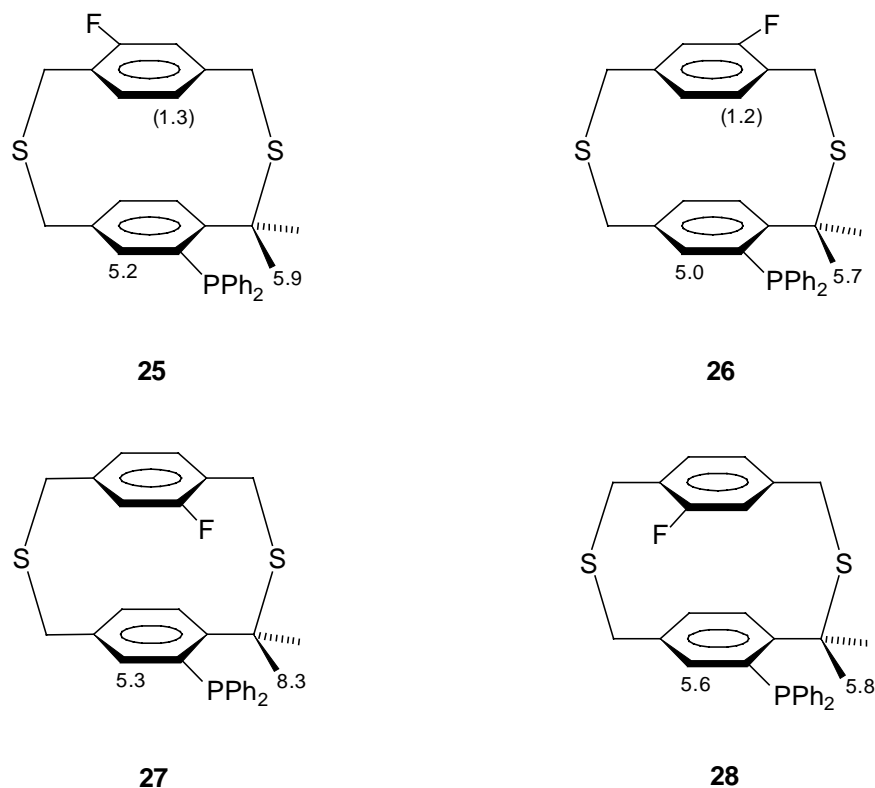


Abb. 69: P,H-Kopplungen (LW) [Hz] in **25-28**

Wie auch bei dem 5-Diphenylphosphino-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**24**) können bei **25-28** keine ³¹P-Kopplungen zu den weiter entfernten Protonen aufgelöst werden. Bei den Verbindungen **25-28** werden große P,H-Kopplungen über vier Bindungen zwischen Phosphor und den *syn*-ständigen Brückenprotonen in Position 3 beobachtet, die sich in ähnlicher Größe nur im Dithiametaparacyclophan **17** und im Dithiaparacyclophan **24** zeigen. Die größte P,H-Kopplung kann hierbei im pseudo-*gem*-Isomer **27** gemessen werden. Die *anti*-ständigen Brückenprotonen zeigen keine Aufspaltung durch den Phosphorkern.

Lösungsmittelabhängigkeit von J_{P,F}

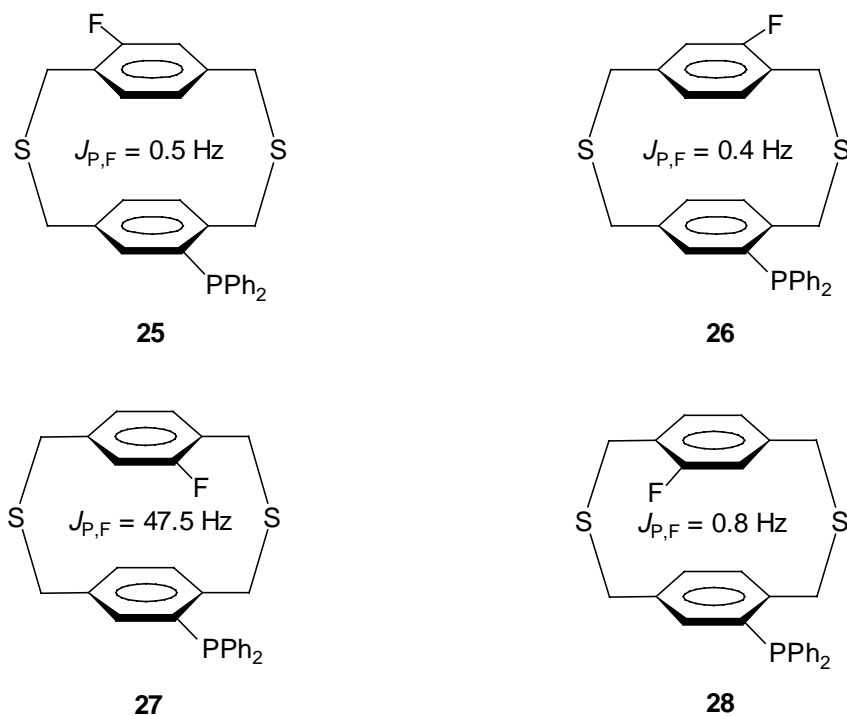
In CDCl₃ wird die größte P,F-Kopplung für das pseudo-*gem*-Isomer **27** gemessen. Beim Wechsel zu polareren Lösungsmitteln verringert sich J_{P,F} bis auf einen Wert von 43.4 Hz in DMSO-*d*₆ (**Tab. 8**).

Tab. 8: Lösungsmittelabhängigkeit von $J_{P,F}$ im der pseudo-*gem*-Isomer **27**

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	$J_{P,F}$ [Hz] von 27
Benzol- d_6	2.3	49.1
$CDCl_3$	4.8	51.4
CD_2Cl_2	9.1	49.1
Aceton- d_6	20.7	45.8
DMSO- d_6	46.7	43.4

Hochtemperaturexperimente

Während die ^{31}P -Signale (81.01 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2) bei Raumtemperatur durch das langsame Umklappen der Schwefelbrücken eine Linienbreite von mehreren Hertz haben, wird bei 38 °C eine Verringerung der Signalbreite beobachtet, so daß an den Signalen von **28** und **25** P,F-Kopplungen von 0.8 Hz bzw. 0.5 Hz aufgelöst werden können. Bei 87 °C kann auch am Signal der pseudo-*meta*-Verbindung **26** eine kleine P,F-Kopplung beobachtet werden (**Abb. 70**). Mit zunehmender Temperatur ($\Delta T = 10$ °C) verringert sich gleichzeitig $J_{P,F}$ im pseudo-*gem*-Isomer **27** linear. So beträgt $J_{P,F}$ bei 25 °C 50.4 Hz und bei 100 °C nur noch 46.9 Hz.



3.2.2.3 4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (29)

Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale erfolgt mit Hilfe von H,H-COSY-, H,H-COSY-LR-, H,C-HMQC- und H,C-HMBC-Spektren (Kap. 7.3.2.2.3). Die Kennzeichnungen der Protonensignale von **29** sind in **Abb. 71** gezeigt.

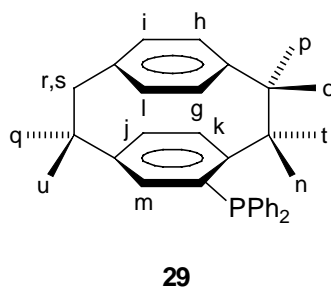


Abb. 71: Kennzeichnungen der ^1H -NMR-Signale im 4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (**29**)

Zuordnungsstrategie

Die relative Anordnung der Ringe innerhalb des Paracyclophangerüsts ergibt sich aus der großen P,C-Kopplung von 5.9 Hz zwischen dem Phosphor und C-15. Hierzu wurde zunächst behelfsweise angenommen, daß das Kohlenstoffatom C-15 aufgrund seiner räumlichen Nähe zum Phosphor die größte P,C-through-space-Kopplung aufweise.

Mit Hilfe des H,H-COSY-Spektrums lassen sich die Protonen, die an dieselbe Brücke gebunden sind, einfach ermitteln. Im HMBC-Spektrum werden Kreuzpeaks zwischen den Protonensignalen n und t mit den Kohlenstoffsignalen von C-4 und C-8 beobachtet. Die Signale n und t müssen also den Protonen an C-2 zugeordnet werden. Im COSY-LR zeigt t einen intensiven Kreuzpeak mit k. Der Kreuzpeak von n mit k ist weniger intensiv. Daneben werden schwache Korrelationen von t mit m und ein noch weniger intensiver von n mit m beobachtet. Aus diesen Tatsachen und aus den chemischen Verschiebungen von n und t (vgl. δ -Werte in **24**) läßt sich ableiten, daß das Signal n dem Proton 2-H_{syn} und t dem Proton 2-H_{anti} zuzuordnen ist.

Die Signale q und u zeigen im HMBC-Spektrum Korrelationen mit C-7 und C-5. Im COSY-LR wird ein intensiver Kreuzpeak von u mit m, aber nur ein schwacher von q mit m beobachtet. Außerdem zeigt sich ein intensiver Kreuzpeak von j mit q, nicht aber von j mit u. Aus diesen Gründen gehören die Signale q und u zu den Protonen 9-H_{anti} bzw. 9-H_{syn}.

Die Zuordnung der Protonensignale p und o der an C-1 gebundenen Protonen erfolgt ebenfalls mit Hilfe des COSY-LR-Spektrums. Hier zeigen sich intensive Korrelationen zwischen p und h bzw. zwischen g und o. Weiterhin beobachtet man einen Kreuzpeak zwischen p und l und einen etwas weniger intensiven zwischen o und l. Daraus folgt, daß die Signale p und o den Protonen 1-H_{anti} bzw. 1-H_{syn} entsprechen.

Aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung von r und s, lassen sich keine Aussagen über die *syn/anti*-Anordnung dieser an C-10 gebundenen Protonen machen.

Durch die iterative Analyse (**Abb. 72**) kann die Zuordnung der Brückenprotonen bewiesen und die eingangs gemachte Annahme über die relative Anordnung der Ringe im Paracyclophangerüst bestätigt werden.

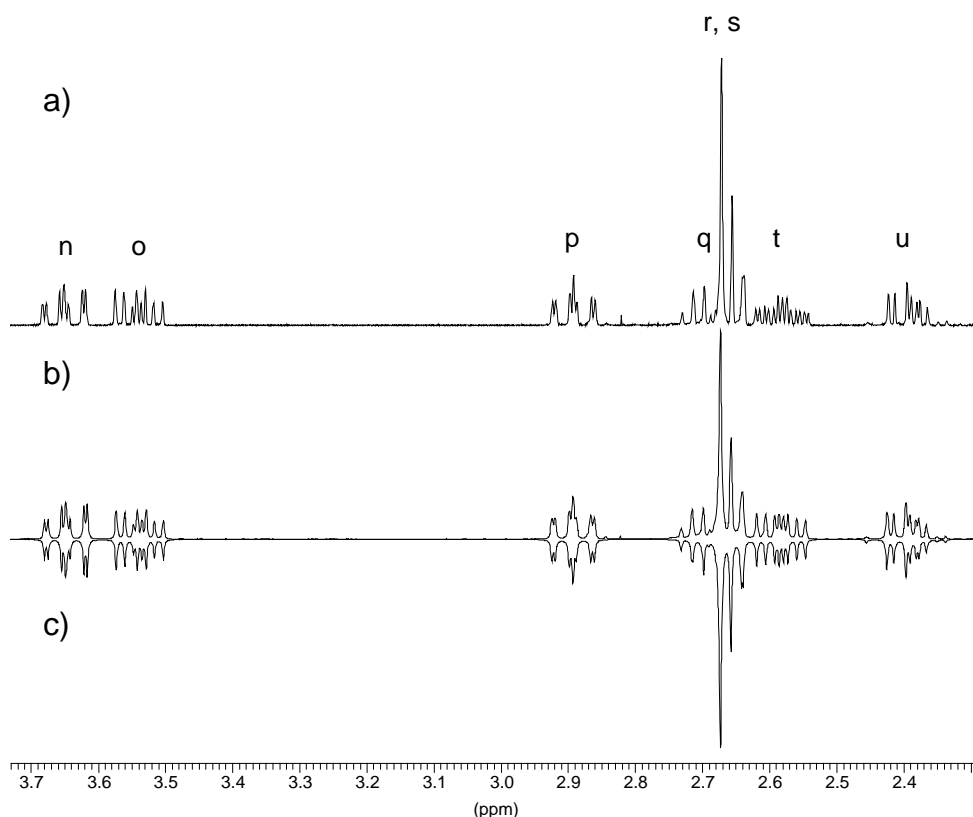


Abb. 72: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) der Brückenprotonen von **29**: a) phosphorgekoppelt bei Raumtemp. in Benzol- d_6 , b) phosphorentkoppelt bei Raumtemp. in Benzol- d_6 , c) Ergebnis der iterativen Analyse ohne Phosphorkopplungen (R-Faktor = 0.8 %)

Um die chemischen Verschiebungen von **30-32**, **5** und **33** durch Inkrementrechnungen abzuschätzen, ist es notwendig, die Substituenteneffekte der Diphenylphosphino-Gruppe auf die ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen im [2.2]Paracyclophan (**86**) zu bestimmen. Sie werden an einem Gemisch von **29** und **86** ermittelt. In **Abb. 73** und **Abb. 74** sind die Substituenteneffekte der Diphenylphosphino-Gruppe auf die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen von [2.2]Paracyclophan wiedergegeben.

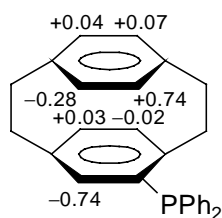
**29**

Abb. 73: Diphenylphosphino-Substituenteneffekte $\Delta\delta(^1\text{H})_{\text{PPh}_2}$ auf die Verschiebungen der aromatischen Protonen in [2.2]Paracyclophan (**86**)

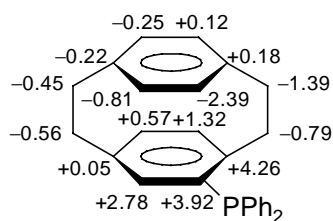
**29**

Abb. 74: Diphenylphosphino-Substituenteneffekte $\Delta\delta(^{13}\text{C})_{\text{PPh}_2}$ auf die ^{13}C -Verschiebungen in [2.2]Paracyclophan (**86**)

P,C- und P,H-Kopplungen

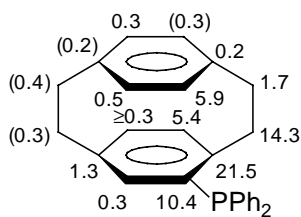
**29**

Abb. 75: P,C-Spin-Spin-Kopplungen (LW) [Hz] im 4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (**29**)

Im 4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (**29**) ist eine große P,C-through-space-Kopplung von 5.9 Hz zwischen dem Phosphoratom und

C-15 zu beobachten (**Abb. 75**). Weiterhin beobachtet man kleinere Kopplungen zu C-16 und C-14 und sogar zu C-12, dem räumlich am weitesten entfernten Kohlenstoff. Hingegen kann bei den Signalen der Kohlenstoffe C-11 und C-13 keine P,C-Kopplung aufgelöst werden. Eine nennenswerte P,C-Kopplung von 1.7 Hz wird auch beim Kohlenstoffsignal von C-1 beobachtet.

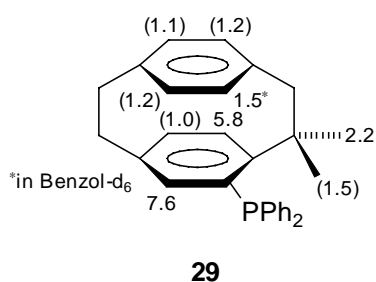


Abb. 76: Ausgewählte P,H-Spin-Spin-Kopplungen (LW) [Hz] im 4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (**29**)

In CDCl_3 -Lösung fällt das Signal g, welches zum Proton 15-H gehört, mit den Signalen d, e und f der PPh_2 -Gruppe zusammen. In $\text{Benzol-}d_6$ hingegen kann g bei $\delta = 7.47$ als Triplett von Dubletts getrennt von den restlichen Signalen beobachtet werden. Neben den Kopplungen mit 16-H und 13-H wird beim Signal von 15-H eine P,H-Kopplung von 1.5 Hz beobachtet (**Abb. 76**). Im phosphorentkoppelten Protonenspektrum erscheint das Signal g nur als ein Dublett von Dubletts. Auch die Analyse des Protonensignals g als A-Teil eines AGHMX-Spinsystems mit den experimentell bestimmten Parametern bestätigt die Kopplung des Phosphors mit 15-H.

Die iterierte Halbwertsbreite des Signals l, welches zu 16-H gehört, beträgt 1.2 Hz. Diese relativ große Linienbreite rührt vermutlich, aus nicht aufgelösten Kopplungen mit den Brückenprotonen her, wie dies bei Paracyclophanen üblich ist.

Aus der Feinstruktur im C,H-HETCOR-Spektrum folgt, daß im 4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (**29**) ${}^{\text{ts}}J_{\text{P,C-15}}$ und ${}^{\text{ts}}J_{\text{P,15-H}}$ dasselbe Vor-

zeichen besitzen. Das Proton 2-H_{anti} zeigt eine P,H-Kopplung von 2.2 Hz, aber das zum Phosphorsubstituenten hinweisende Proton 2-H_{syn} weist keine aufgelöste P,H-Kopplung auf.

3.2.2.4 4-Diphenylphosphino-X-fluor[2.2]paracyclophan (30)-(32), X = 12, 13, 16

Die drei Isomere **30-32** entstehen bei der Reaktion aus dem Bromfluor[2.2]paracyclophan-Gemisch **64-66** im Verhältnis 2:2:3 (¹⁹F- und ³¹P-NMR) und können im Gemisch vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-Signale erfolgt mit H,C-HMQC, H,C-HMBC-, H,H-COSY- und H,H-COSY-LR-Spektren (Kap. 7.3.2.2.4). Mit Hilfe eines F,H-HETCOR-Spektrums ist es möglich die Fluorsignale zuzuordnen. Die ³¹P-Signale können dann anhand der P,F-Kopplung einer der drei Verbindungen zugewiesen werden.

Zuordnungsstrategie

Die Strategie der Zuordnung der ¹³C- und ¹H-Signale entspricht der für das Dithia[3.3]paracyclophan-Gemisch **43-46** (Kap. 3.1.2.2). Die Identifizierung der Isomere pseudo-*para* **30**, pseudo-*meta* **31** und pseudo-*ortho* **32** erfolgt, nachdem die Gerüstprotonen und -kohlenstoffatome zugeordnet sind, und zwar zum einen durch den Vergleich der experimentellen mit berechneten chemischen Verschiebungen, zum anderen durch die Spin-Spin-Kopplung zwischen Fluor und dem pseudo-*geminal*-ständigen Kohlenstoff (vgl. Verbindungen **64-66**, Kap. 3.1.2.3).

Werden zu den ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen des [2.2]Paracyclophans (**86**) die Diphenylphosphino- (Kap. 3.2.2.3) und die bekannten Fluorsubstituenteneffekte [32] addiert, so werden die in **Abb. 77** bis **Abb. 79** berechneten δ -Werte der Verbindungen **30-32** erhalten.

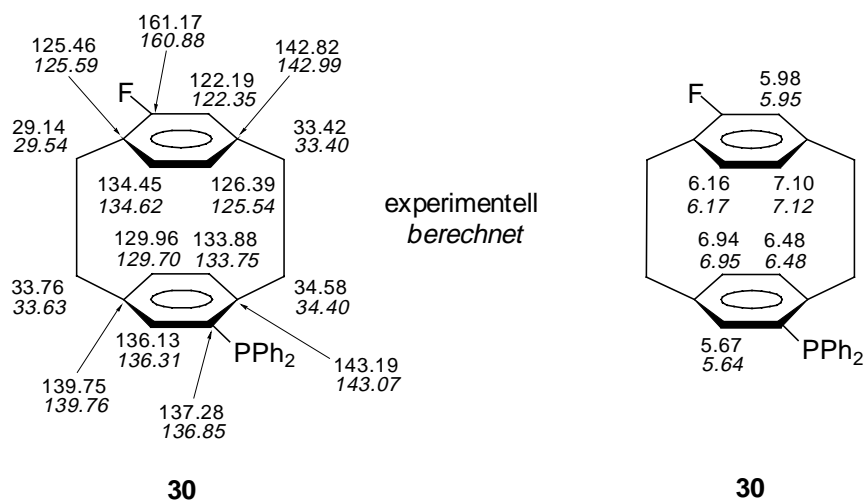


Abb. 77: Experimentelle und berechnete ¹³C- und ¹H-Verschiebungen im pseudo-*para*-Isomer **30**

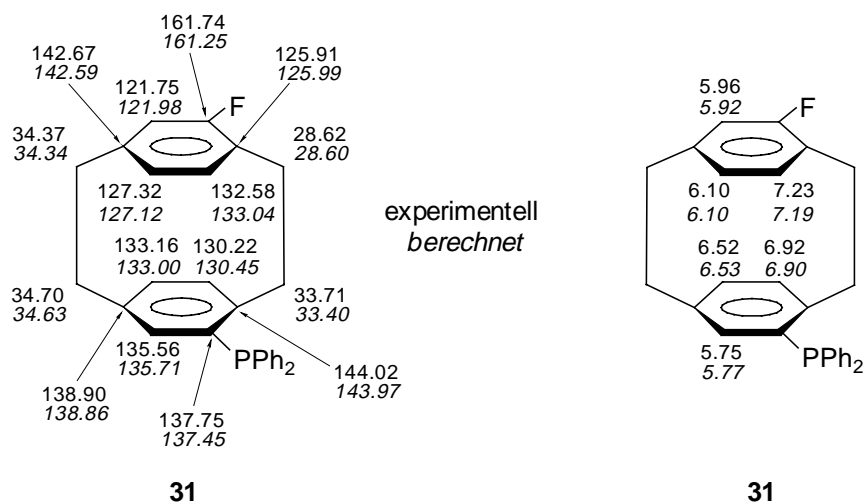


Abb. 78: Experimentelle und berechnete ¹³C- und ¹H-Verschiebungen im pseudo-*meta*-Isomer **31**

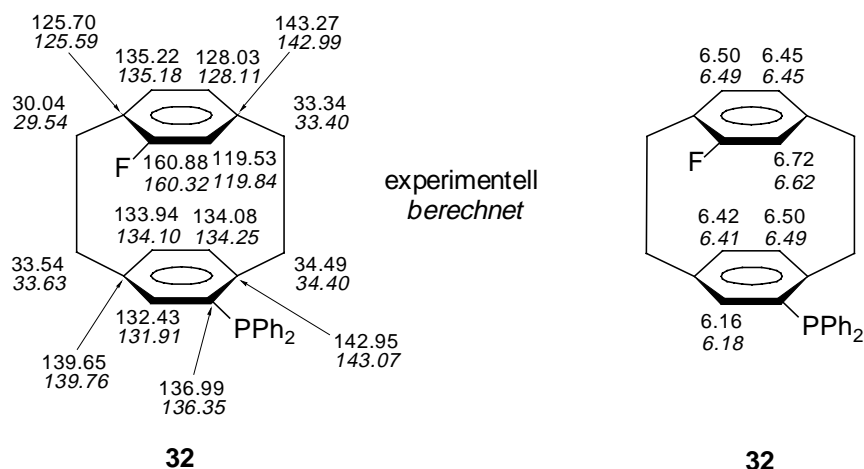


Abb. 79: Experimentelle und berechnete ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen im pseudo-*ortho*-Isomer **32**

Die berechneten Verschiebungen stimmen gut mit den experimentellen überein. Besonders deutlich unterscheiden sich die drei Isomere in der chemischen Verschiebung des zum Fluor *ortho*-ständigen *tertiären* Kohlenstoffatoms. Im pseudo-*ortho*-Isomer ist dieser durch den Diphenylphosphino-Substituenten in pseudo-*geminaler* Position um 2.66 bzw. 2.22 ppm stärker abgeschirmt als in **30** und **31**. Auch mit Hilfe der Protonenverschiebungen lassen sich die Isomere eindeutig identifizieren. So absorbieren die zum Fluor *meta*-ständigen Protonen sehr unterschiedlich. Im pseudo-*meta*-Isomer **31** beträgt der δ -Wert dieses Protons 7.23. Es ist durch den Diphenylphosphino-Substituenten in pseudo-*geminaler* Stellung stärker entschirmt als in **30** oder **32**. Die chemische Verschiebung des zu Fluor *meta*-stehenden Protons ist im pseudo-*para*-Isomer **30** 6.16 ppm und im pseudo-*ortho*-Isomer **32** 6.50 ppm.

Im 4-Fluor[2.2]paracyclophan (**80**) beträgt die Kopplung zwischen Fluor und dem Kohlenstoff in pseudo-*geminaler* Position 1.6 Hz [32]. In den Verbindungen **30-32** werden ähnliche Kopplungen beobachtet (**Abb. 80**).

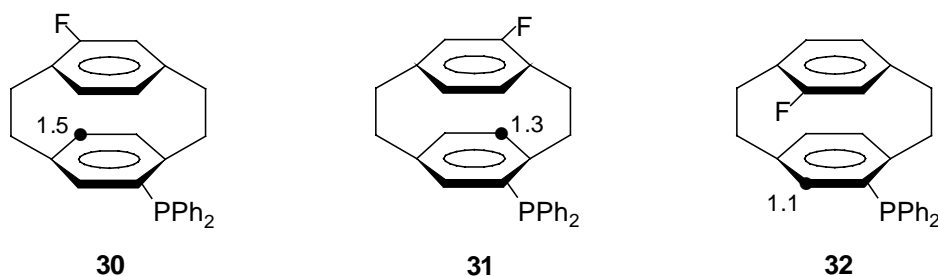


Abb. 80: Ausgewählte F,C-Kopplungen [Hz] in **30**, **31** und **32**

Daneben kann auch eine Fluorkopplung zum *ortho*-Kohlenstoff des einen der beiden diastereotopen Phenylringe eines der drei Isomere beobachtet werden. Hierbei muß es sich um das pseudo-*ortho*-Isomer **32** handeln, da sich nur in diesem Isomer ein Phenylring in räumlicher Nähe zum Fluor befindet. Eine Zuordnung mit Hilfe der HMBC- und HMQC-Spektren ist aufgrund der Signaldichte nicht möglich.

Bei den Isomeren **30-32** können außerdem Spin-Spin-Kopplungen zwischen Fluor und dem jeweiligen Proton in pseudo-*geminaler* Position beobachtet werden, die ähnlich groß wie in 4-Fluor[2.2]paracyclophan (**80**) ([32]: $J_{F,H} = 3.1$ Hz) sind (**Abb. 81**). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Zuordnung der Isomere richtig ist.

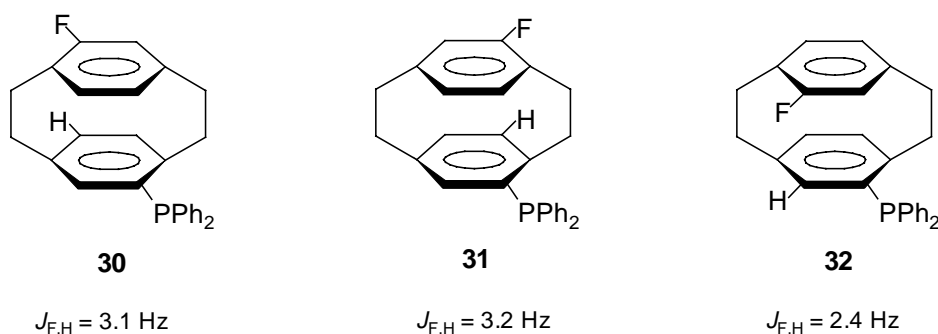


Abb. 81: Ausgewählte F,H-Kopplungen [Hz] in **30**, **31** und **32**

Sämtliche ^1H - und ^{13}C -Signale des Cyclophangerüsts sind nun einem der drei Isomere zugewiesen. Die Fluorsignale können jetzt unter Zuhilfenahme eines auf $J_{\text{F,H}} = 8.5$ Hz optimierten F,H-HETCOR-Spektrums zugeordnet werden (**Abb. 82** und **Abb. 83**). Es werden die Korrelationen der Fluoratome mit den jeweiligen *ortho*- und *meta*-ständigen Protonen beobachtet.

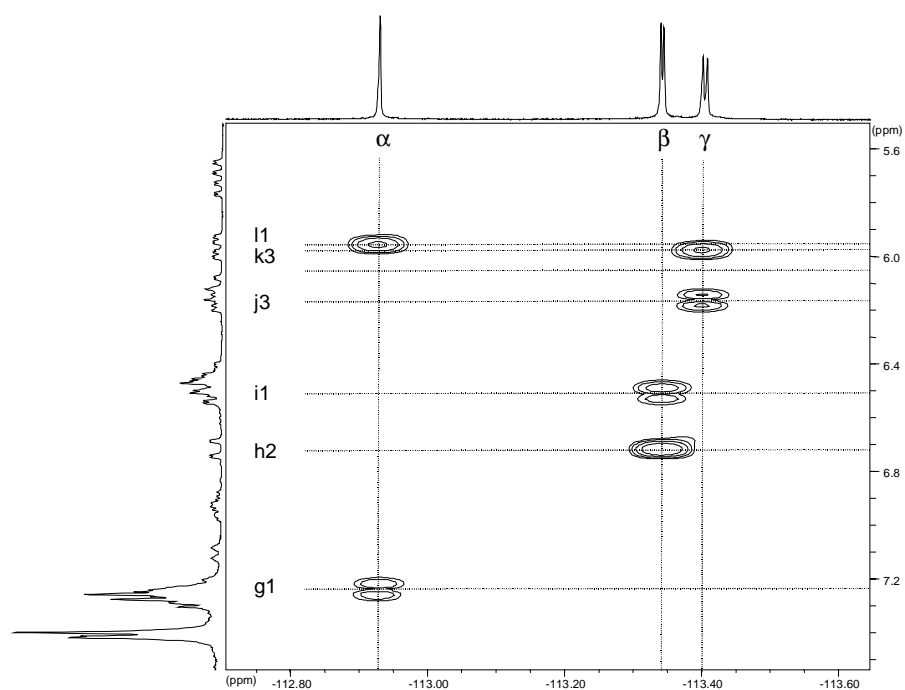


Abb. 82: F,H-HETCOR-Spektrum des Gemisches von **30-32**

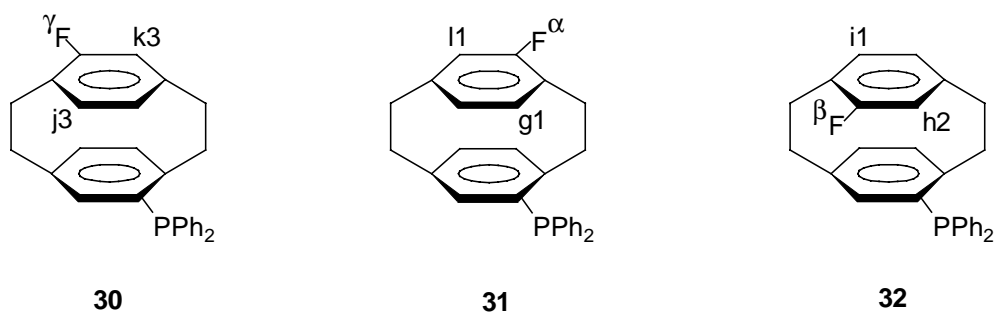


Abb. 83: Signale der Fluoratome und der *ortho*- und *meta*-ständigen Protonen von **30-32**

Da nun die Fluorsignale zu den Verbindungen **30-32** zugeordnet sind, können die Phosphorsignale über die P,F-Kopplung einem der Isomere zugewiesen werden.

P,C- und P,H-Kopplungen

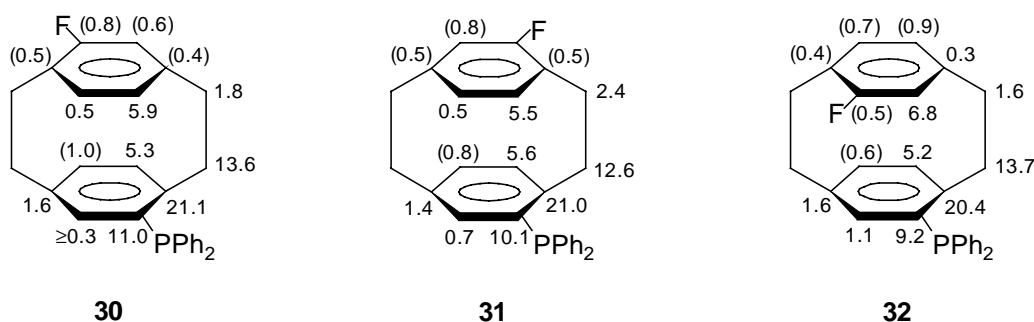
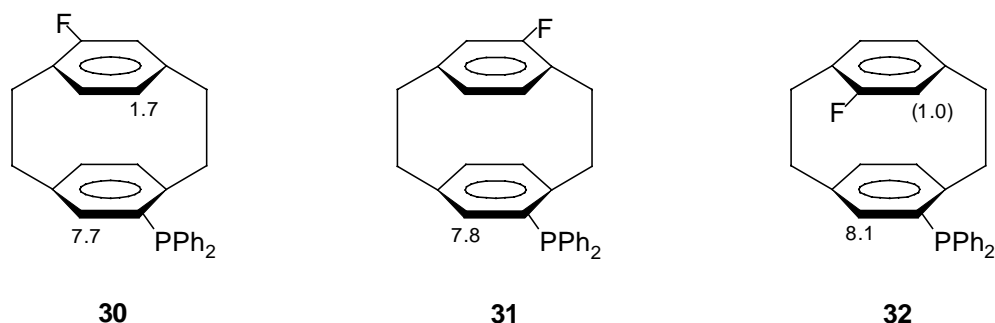


Abb. 84: P,C-Kopplungen (LW) [Hz] in **30-32**

Die through-space-Kopplungen zwischen den Phosphorkernen und den Kohlenstoffen in *pseudo-geminaler* Position ähneln der Kopplung im 4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (**29**) (5.9 Hz). In der *pseudo-ortho*-Verbindung **32** ist sie mit 6.8 Hz am größten. Bei den *pseudo-para*- und *pseudo-meta*-Isomeren **30** bzw. **31** kann weiterhin eine kleine ^{31}P -Kopplung am Signal von C-16 von 0.5 Hz aufgelöst werden. Daneben wird beim *pseudo-ortho*-Isomer **32** eine Phosphorkopplung an C-14 von 0.3 Hz beobachtet. Erwähnenswert sind auch die Kopplungen zwischen den Phosphorkernen und den Brückenkohlenstoffen C-1 (1.6-2.4 Hz).

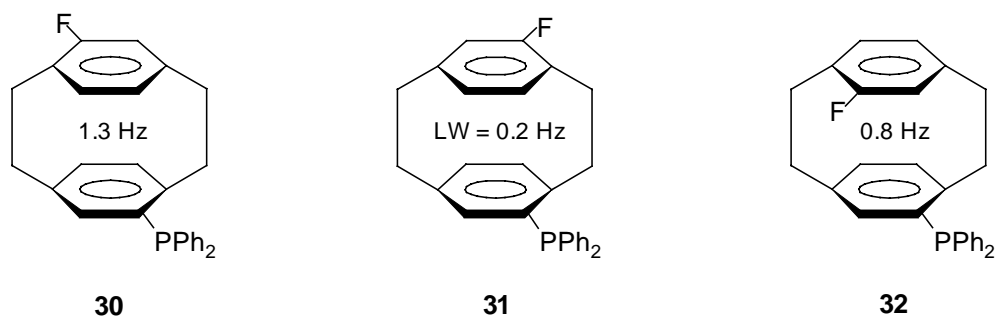
Abb. 85: P,H-Kopplungen (LW) in **30-32**

In der pseudo-*para*-Verbindung **30** beträgt die Kopplung zwischen Phosphor und dem Proton in pseudo-*geminaler*-Stellung 1.7 Hz.

Das entsprechende ^1H -Signal des pseudo-*ortho*-Isomers **32** zeigt keine Aufspaltung durch den Phosphorkern ($\text{LW} = 1.0 \text{ Hz}$). Die P,H-Kopplung im pseudo-*meta*-Isomer **31** kann aufgrund von Signalüberlagerungen nicht ermittelt werden.

P,F-Kopplungen

Das pseudo-*para*-Isomer **30** zeigt überraschenderweise die größte P,F-Kopplung von 1.3 Hz. Beim pseudo-*ortho*-Isomer **32** beträgt $J_{\text{P,F}}$ nur 0.8 Hz, obwohl sich die koppelnden Kerne räumlich näher sind als in **30**. Das pseudo-*meta*-Isomer hingegen zeigt keine P,F-Kopplung. Hier ist die Halbwertsbreite 0.2 Hz.

Abb. 86: P,F-Spin-Spin-Kopplungen in **30-32**

3.2.2.5 4,12-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (33)

Das Paracyclophan **33** konnte eindeutig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (Kap. 7.3.2.2.5).

Zuordnungsstrategie

Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale erfolgt mit Hilfe von H,H-COSY-LR-, H,C-HMQC-, und H,C-HMBC-Spektren. Aufgrund der Disubstitution hat das Molekül ein Symmetriezentrum. Das H,H-COSY-LR-Spektrum zeigt, daß zu jeder Brücke vier Protonen unterschiedlicher chemischer Verschiebung gehören (ABCD-Spinsystem). Die relative Anordnung der Ringe des Paracyclophangerüstes zueinander wird ebenfalls mittels H,H-COSY-LR erhalten. In **Abb. 87** sind die Kennzeichnungen der Protonensignale von **33** wiedergegeben.

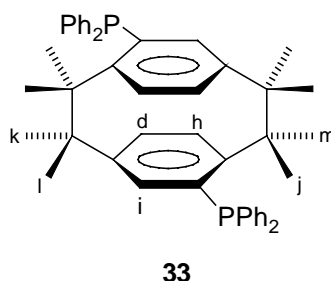


Abb. 87: Kennzeichnungen der ^1H -NMR-Signale im 4,12-Bis(diphenylphosphino)[2.2]-paracyclophan (**33**)

Das Protonensignal h (8-H) zeigt im COSY-LR einen intensiven Kreuzpeak mit m, aber nicht mit k. Deshalb muß das Signal m zum Proton 2- H_{anti} und j zu 2- H_{syn} gehören. Das Signal d zeigt im COSY-LR einen intensiven Kreuzpeak mit k und einen weniger intensiven mit l. Daneben zeigt i wiederum eine intensive Korrelation mit l und eine weniger intensive mit k. Die Zuordnung der Brückenprotonen wird durch die iterative Analyse des phosphorgekoppelten Spektrums bestätigt (**Abb. 88**).

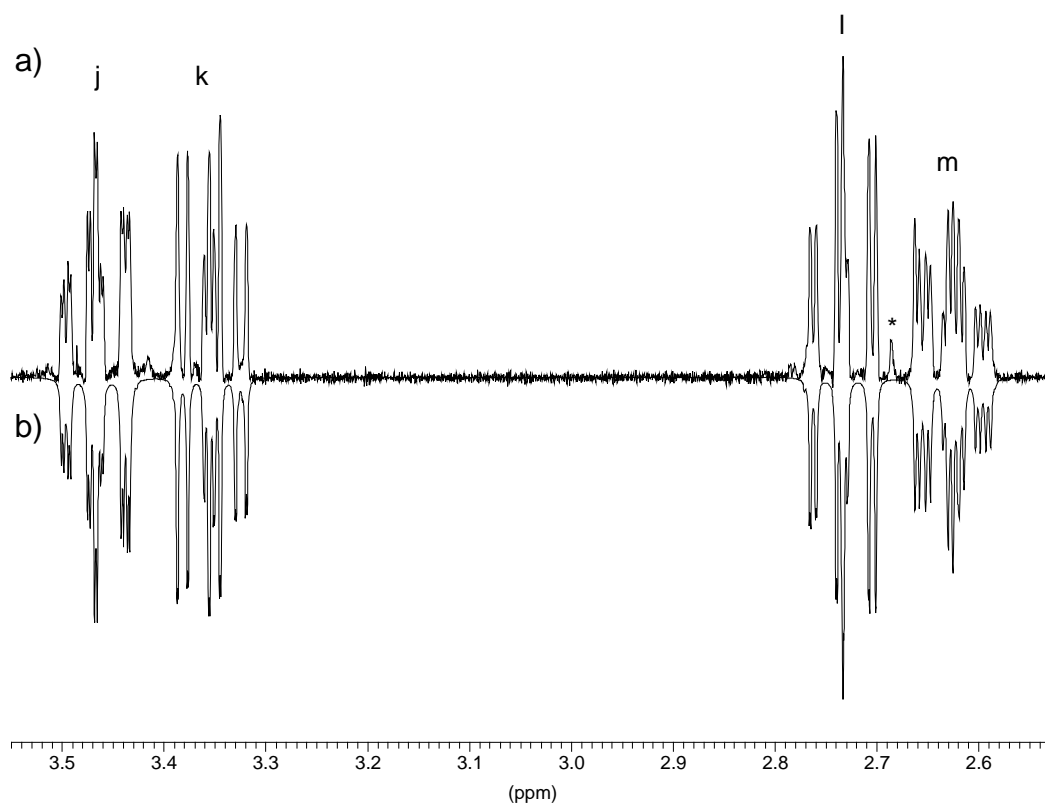


Abb. 88: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) der Brückenprotonen von **33**: a) phosphorgekoppelt bei Raumtemp. in CDCl_3 (*Verunreinigung), b) Ergebnis der iterativen Analyse (R-Faktor = 2.5 %)

Die Anwendung der in Kap. 3.2.2.3 bestimmten Substituenteneffekte der Diphenylphosphino-Gruppe auf die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen in [2.2]Paracyclophan (**86**) ergibt die in **Abb. 89** dargestellten δ -Werte. Der Vergleich der experimentellen Befunde mit den berechneten zeigt sehr gute Übereinstimmung und bestätigt die Zuordnung.

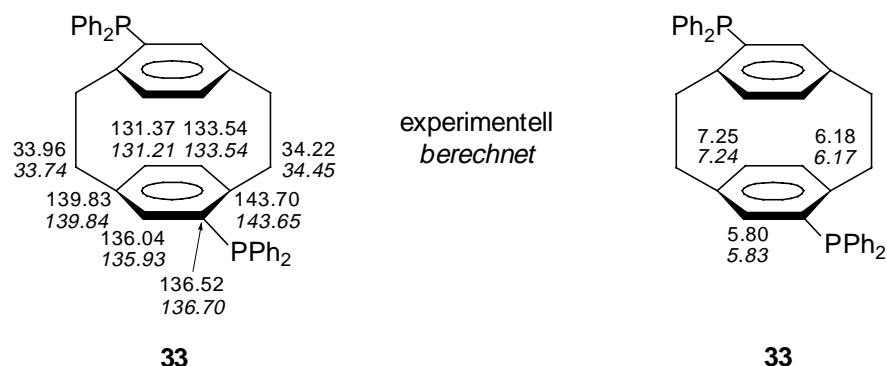


Abb. 89: Experimentelle und berechnete ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen von **33**

P,P-, P,C- und P,H-Kopplungen

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt keine Effekte höherer Ordnung, die durch eine P-P-Kopplung zustande kämen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß $J_{\text{P,P}}$ nahezu Null ist. Die Auswertung der ^{13}C -Satelliten im ^{31}P -NMR-Spektrum als AB-Teil eines ABX-Spinsystems ist nicht möglich, da sich die verschiedenen Satelliten entweder aufgrund ähnlicher P,C-Kopplungen überlagern oder unter dem Hauptsignal liegen.

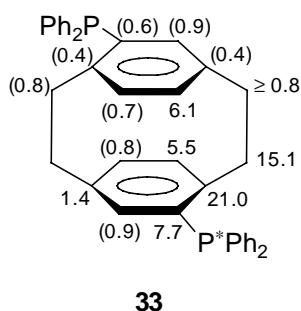


Abb. 90: P,C-Spin-Spin-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] des mit einem Stern markierten Phosphorkerns im 4,12-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (**33**)

Wie auch im 4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (**29**) ist eine große P,C-through-space-Kopplung von 6.1 Hz zwischen dem Phosphor und dem pseudo-*geminal*-stehenden Kohlenstoff zu beobachten (**Abb. 90**).

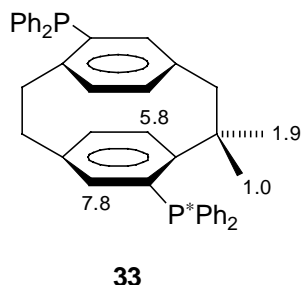


Abb. 91: P,H-Spin–Spin-Kopplungen [Hz] des mit einem Stern markierten Phosphorkerns im 4,12-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (**33**)

Das Protonensignal d (7-H bzw. 15-H) wird in Benzol- d_6 separiert von den restlichen Signalen bei $\delta = 7.51$ als breites Dublett von Dubletts beobachtet. Eine P,H-Kopplung kann aber nicht aufgelöst werden. Wie auch beim 4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (**29**) wird eine größere P,H-Kopplung zum Proton 2- H_{anti} (1.9 Hz) und eine kleinere zum Proton 2- H_{syn} (**Abb. 91**) beobachtet. Aus der Feinstruktur des entsprechenden Kreuzpeaks im C,H-Korrelationsspektrum geht hervor, daß die ^{31}P -Kopplungen zum pseudo-*geminal*-ständigen Kohlenstoff und zum pseudo-*geminal*-ständigen Proton dasselbe Vorzeichen besitzen.

3.2.2.6 4,16-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (**5**)

In Verbindung **5** liegen beide Diphenylphosphino-Substituenten auf derselben Seite des Paracyclophangerüsts in pseudo-*ortho*-Position zueinander.

Zuordnungsstrategie

Die Zuordnung sämtlicher ^{13}C - und ^1H -Signale einschließlich der Signale der Brückenprotonen ist mit H,C-HMQC-, H,C-HMBC- und H,H-COSY-LR-Spektren möglich (Kap. 7.3.2.2.6).

Wie beim pseudo-*para*-Isomer **33** existieren zwei äquivalente Brücken mit je vier Protonen unterschiedlicher chemischer Verschiebung (ABCD-Spinsystem). In **Abb. 92** ist die Kennzeichnung der ^1H -NMR-Signale von **5** wiedergegeben.

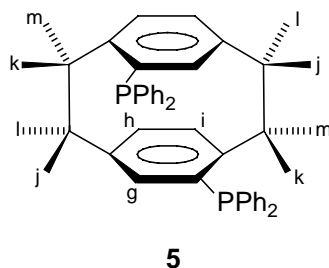


Abb. 92: Kennzeichnung der ^1H -NMR-Signale im pseudo-*ortho*-Bisphosphin **5**

Die iterative Analyse des phosphorgekoppelten ^1H -NMR-Spektrums als ein ABCDX-Spinsystem beweist zum einen die Richtigkeit der Zuordnung der Brückenprotonen und zum anderen, daß $J_{\text{P,P}}$ nicht viel größer als 1 Hz sein kann (**Abb. 93**).

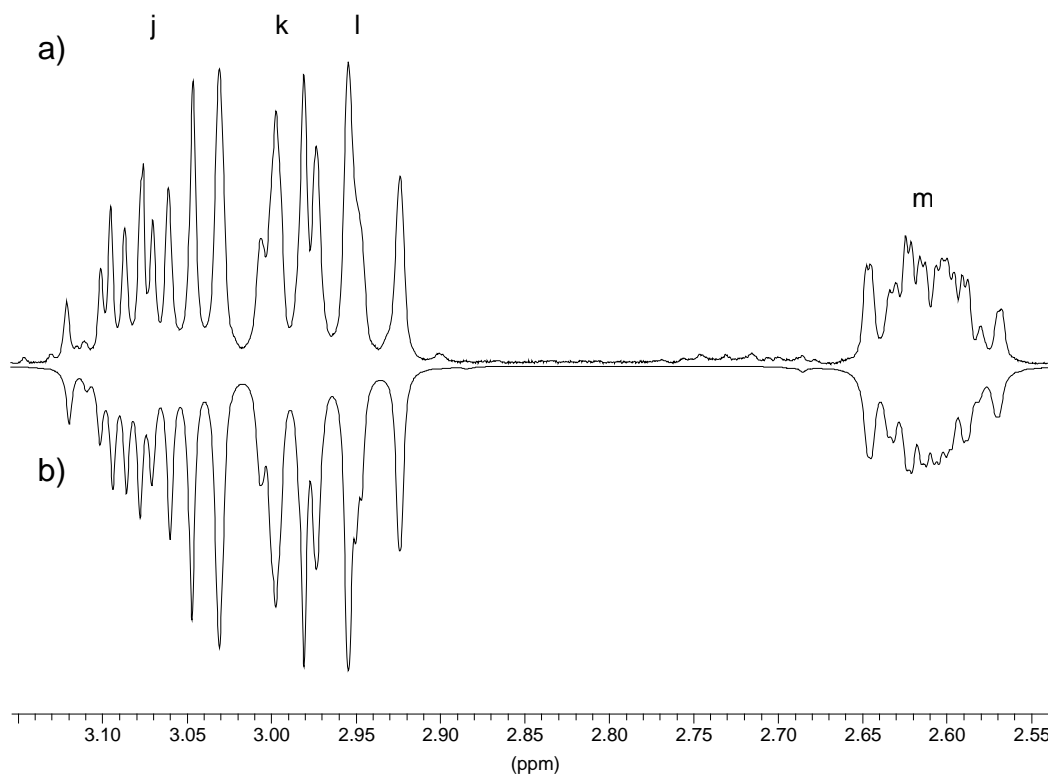


Abb. 93: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) der Brückenprotonen von **5**: a) phosphor-gekoppelt bei Raumtemperatur in CDCl_3 , b) Ergebnis der iterativen Analyse (R-Faktor = 2.3 %)

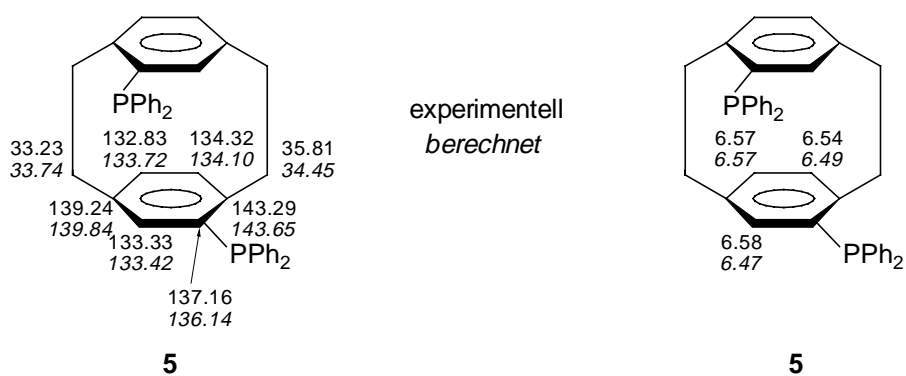


Abb. 94: Experimentelle und berechnete ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen von **5**

Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werten ist schlechter als bei der pseudo-*para*-Verbindung **33** (**Abb. 94**), und zwar ist die Additivität der Substituenteneffekte deshalb weniger gut, weil durch die

gegenseitige sterische Hinderung der Diphenylphosphino-Gruppen die Geometrie des Moleküls im Vergleich zum Monophosphin **29** stärker verändert wird als im pseudo-*para*-Isomer **33**. Dies gibt sich besonders in der Änderung der P,C- und P,H-Kopplungen relativ zu den Kopplungen im Monophosphin **29** zu erkennen.

P,P-, P,C- und P,H-Kopplungen

Die Angabe von $J_{P,C}$ ist nicht direkt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum möglich, da hier wegen der P,P-Kopplung Effekte höherer Ordnung auftreten. $J_{P,P}$ liegt in der Größenordnung von 1 Hz, was eine Simulation des Kohlenstoffsignals von C-3 (X-Teil eines ABX-Spinsystems) mit den Parametern $^2J_{P,C} = 15.6 \text{ Hz}$, $^6J_{P,C} = 0 \text{ Hz}$, $J_{P,P} = 1 \text{ Hz}$, $\Delta\nu(\text{P}^{12}\text{C} - \text{P}^{13}\text{C}) = 0.30 \text{ Hz}$ bei 100.61 MHz zeigt. Der Isotopeneffekt wird an der Verbindung **33** bestimmt. Für eine vollständige und korrekte Angabe der P,C-Kopplungen in **5** ist die exakte Bestimmung von $J_{P,P}$ aus den ^{13}C -Satelliten im ^{31}P -NMR-Spektrum unerlässlich. Die Satelliten fallen entweder aufgrund der diversen ähnlichen $J_{P,C}$ -Werte zusammen (drei $^1J_{P,C}$, sechs $^2J_{P,C}$ und sieben $^3J_{P,C}$, die prinzipiell verschieden sind, aber von ähnlicher Größe sein können) oder liegen unter dem ^{31}P -Hauptsignal und machen so eine präzise Auswertung unmöglich. Aufgrund der geringen Größe von $J_{P,P}$ können einige P,C-Kopplungen dennoch aus dem ^{13}C -Spektrum durch Auswertung nach erster Ordnung erhalten werden (**Abb. 95**). Denn wie eine Simulation der ^{13}C -Signale zeigt, liegt der Fehler in $J_{P,C}$ dann in der Größenordnung von $\pm 0.1 \text{ Hz}$. Für die Signale der Kohlenstoffe C-4, C-5, C-6 und $\text{C}_{ortho}(\text{Ph}^I)$ ist dies allerdings nicht möglich, da vier Linien mit zum Teil von Eins abweichenden Intensitätsverhältnissen (Signale von C-5 und C-6) beobachtet werden. Hier kann jeweils nur die Summe der P,C-Kopplungen exakt angegeben werden. Bei den Signalen des *ortho*-Phenylkohlenstoffs $\text{C}_{ortho}(\text{Ph}^I)$ und des Kohlenstoffs C-4 wurde der Abstand der äußeren der vier Linien gleicher Intensität, angegeben.

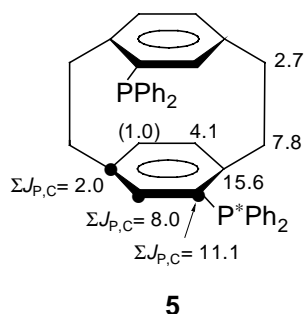


Abb. 95: P,C-Spin–Spin-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] des mit einem Stern markierten Phosphorkerns im pseudo-*ortho*-Isomer **5**. Bei den mit • gekennzeichneten Kohlenstoffen kann nur die Summe der P,C-Kopplungen angegeben werden ($\Sigma J_{P,C-4}$: Abstand der äußeren Linien).

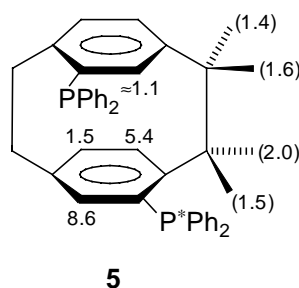


Abb. 96: P,H-Spin–Spin-Kopplungen (Linienbreiten) [Hz] des mit einem Stern markierten Phosphorkerns im pseudo-*ortho*-Isomer **5**

Die Größe der Phosphorkopplung zum Proton 15-H in pseudo-*geminaler* Position kann aufgrund der großen Linienbreite mit Hilfe einer iterativen Analyse nur abgeschätzt werden (**Abb. 96**).

Die Feinstruktur des Kreuzpeaks zwischen $\delta(C-15)$ und $\delta(15-H)$ im C,H-HETCOR-Spektrum zeigt, daß $J_{P,C}$ und $J_{P,H}$ zwischen dem Phosphorkern und dem pseudo-*geminalen* Kohlenstoff bzw. dem pseudo-*geminalen* Proton dasselbe Vorzeichen besitzen.

Aus der iterativen Analyse des Spektrums der aromatischen Cyclophanprotonen als ABCXY-Spinsystem (X und Y für die ^{31}P -Kerne) ergibt sich ebenfalls, daß $J_{P,P}$ nicht viel größer als 1 Hz sein kann.

3.2.3 Metacyclophane

3.2.3.1 *syn*-6-Diphenylphosphino-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (**34**)

Die Zuordnung der ^{13}C -Signale ist aufgrund der chemischen Verschiebung, der Multiplizität, der Intensität, der F,C- und P,C-Kopplungen möglich. Die aromatischen Protonensignale werden durch die Multiplizitäten und die Signale der *syn/anti*-Brückenprotonen mit Hilfe eines H,H-COSY-LR-Spektrums zugeordnet. H,C-HMQC- und H,C-HMBC-Experimente bestätigen die Zuordnung (Kap. 7.3.2.3.1).

Die Verbindung **34** liegt in Lösung in der *syn*-Konformation vor, bei der der Fluorsubstituent und das intraanulare Proton 9-H in dieselbe Richtung zeigen. Dies wird schon aus der chemischen Verschiebung des intraanularen Protons 9-H von 7.11 ppm deutlich (vgl. Verbindung **51**, Kap. 3.1.3.1).

Die Kopplung zwischen dem Fluorkern und dem Kohlenstoff C-9 ist genauso groß wie die entsprechende Kopplung im *syn*-9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (**83**) ([50]: 3.4 Hz). Die F,H-Kopplung in **34** zum intraanularen Proton 9-H beträgt 3.8 Hz und ist vergleichbar mit der Kopplung in **83** ([50]: 3.7 Hz).

P,F-, P,C- und P,H-Kopplungen

In **34** wird keine Phosphorkopplung zu den Kohlenstoffen und Protonen des fluorsubstituierten *meta*-überbrückten Ringes beobachtet (**Abb. 97**).

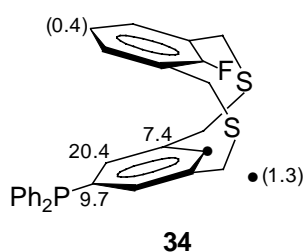


Abb. 97: P,C-Spin-Spin-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] im *syn*-6-Diphenylphosphino-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (**34**)

Aufgrund des großen Abstandes zwischen Phosphor- und Fluorkern (Kap. 4.1.3) wird keine P,F-Kopplung in dieser Verbindung beobachtet (LW = 0.4 Hz, ^{31}P -NMR).

3.2.3.2 *anti*-5-Diphenylphosphino-16-fluor[2.2]metacyclophan (**35**)

Die ^{13}C -Signale können aufgrund der chemischen Verschiebung, der Multiplizität, der F,C- und P,C-Kopplung und der Intensität zugeordnet werden (Kap. 7.3.2.3.2). Die Signale der aromatischen Protonen werden durch die Multiplizitäten unterschieden. Die *syn/anti*-Zuordnung der Brückenprotonen erfolgt zunächst mit Hilfe eines H,H-COSY-LR-Spektrums und wird durch die iterative Analyse (ABCDX-Spinsystem mit $\text{X} = ^{19}\text{F}$) bestätigt (**Abb. 98**).

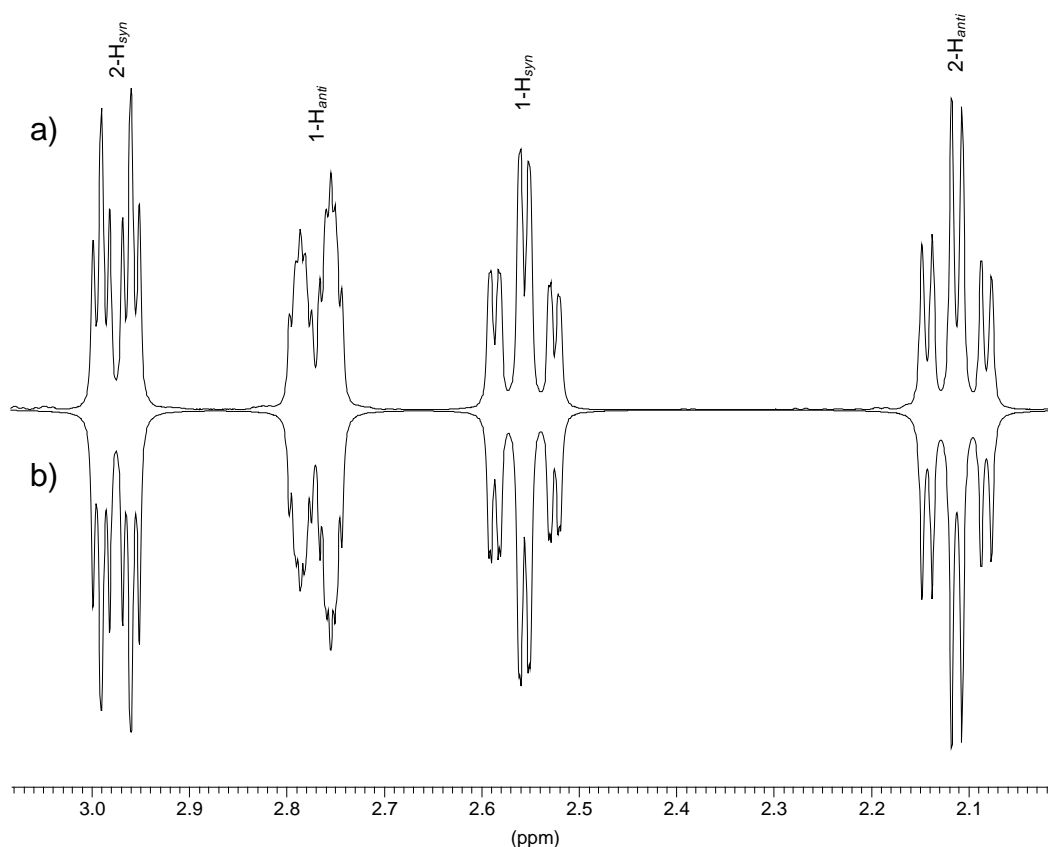


Abb. 98: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) der Brückenprotonen von **35**: a) phosphor- und fluorgekoppelt bei Raumtemperatur in CDCl_3 , b) Ergebnis der iterativen Analyse (R-Faktor = 0.3 %)

Da das intraanulare Proton 8-H bei $\delta = 4.32$ absorbiert, muß die Verbindung **35** in der *anti*-Konformation vorliegen. Nur in dieser Konformation befindet sich das Proton 8-H im abschirmenden Bereich der magnetischen Anisotropie des anderen *meta*-überbrückten Ringes.

Die F,C-Kopplungen haben ähnliche Werte wie im *anti*-8-Fluor[2.2]metacyclophan (**84**) [50] (**Abb. 99**). Auffällig ist, daß das zum Phosphorkern *ortho*-ständige Kohlenstoffatom im Phenylring eine F,C-Kopplung von 1.1 Hz zeigt.

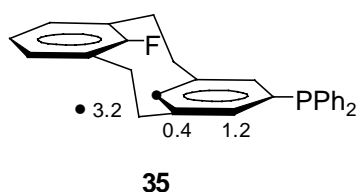


Abb. 99: Ausgewählte F,C-Kopplungen [Hz] in **35**

P,F-, P,C- und P,H-Kopplungen

Aufgrund des großen Abstandes der Phosphinogruppe zu den Kohlenstoffatomen des zweiten *meta*-überbrückten Ringes (Kap. 4.1.3) werden keine Kopplungen zwischen Phosphor und diesen Kohlenstoffatomen beobachtet (**Abb. 100**).

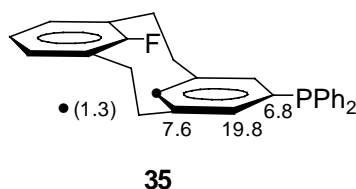


Abb. 100: P,C-Spin-Spin-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] im *anti*-5-Diphenylphosphino-16-fluor-[2.2]metacyclophan (**35**)

Eine Phosphor-Fluor-Kopplung wird in der Verbindung **35** nicht beobachtet (LW = 0.1 Hz, ^{31}P -NMR).

3.3 Chalkogen-Phosphor(V)-Verbindungen

3.3.1 15-Diphenylphosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (36)

Die ^1H - und ^{13}C -Signale können mit Hilfe von H,C-HMQC-, H,C-HMBC-, H,H-COSY- und H,H-COSY-LR-Experimenten zugeordnet werden (Kap. 7.3.3.1). Aus den 1D-Spektren ist sofort zu erkennen, daß bei Raumtemperatur nur ein Isomer vorliegt.

Zuordnungsstrategie

Die ^1H -Signale j, k und l (**Abb. 101**) der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes sind im Vergleich zu den anderen Ringprotonen am stärksten abgeschirmt.

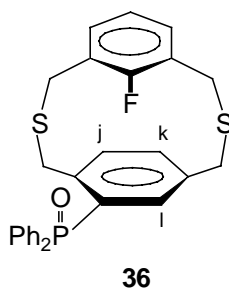


Abb. 101: Kennzeichnung der ^1H -NMR-Signale des *para*-überbrückten Rings in **36**

Die Protonen 17- und 18-H (Signale j und k) befinden sich im abschirmenden Bereich der magnetischen Anisotropie des *meta*-überbrückten Ringes. Das Proton 14-H (Signal l) wird durch den *ortho*-ständigen Phosphinylsubstituenten abgeschirmt. Werden auch hier die chemischen Verschiebungen der Para-Ring-Protonen mit Hilfe von Inkrementen (Kap. 8.2) abgeschätzt, dann zeigt sich, daß die Verbindung **36** in der *syn*-Konformation vorliegt (**Abb. 102**).

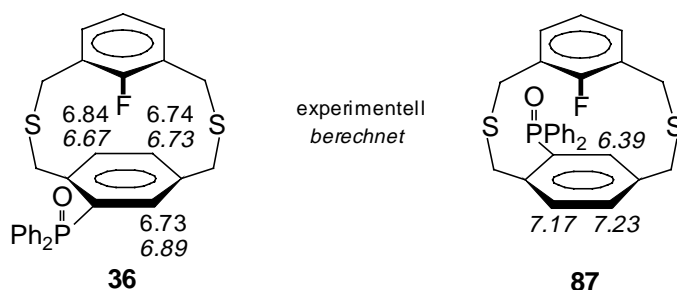


Abb. 102: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **36** im Vergleich zu den berechneten Verschiebungen des *anti*-Isomers **87**

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird eine Fluor-Kopplung von 2.6 Hz zu C-14 beobachtet (**Abb. 103**). Eine Kopplung zwischen Fluor und C-15 kann nicht aufgelöst werden, da die Halbwertsbreite dieses Signals 4.7 Hz ist.

Der Vergleich mit den bekannten F,C-Kopplungen im 9-Fluor-2,11-di-thia[3.3]metaparacyclophan (**75**) (siehe Kap. 3.1.1.1) zeigt, daß **36** in Lösung in der *syn*-Konformation vorliegt. Daneben existiert eine Fluor-Kopplung von 2.0 Hz zu den *ortho*-Kohlenstoffatomen eines der beiden diastereotopen Phenylgruppen des Phosphinylsubstituenten. Der entsprechende Kohlenstoff des anderen Phenylringes zeigt keine Aufspaltung durch den Fluorkern. Hier beträgt die Halbwertsbreite 0.8 Hz.

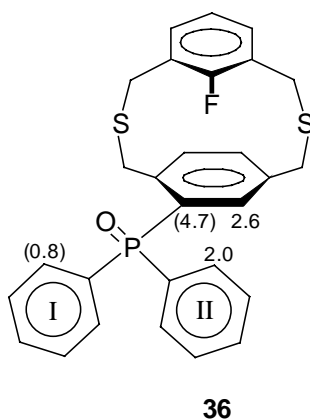


Abb. 103: Ausgewählte F,C-Kopplungen (Linienbreite) [Hz] in **36**

P,F-, P,C- und P,H-Kopplungen

Weitreichende P,C-Kopplungen zum *meta*-überbrückten Ring werden nicht beobachtet. Es existieren aber Kopplungen zwischen Phosphor und sämtlichen Kohlenstoffen des *para*-überbrückten Ringes und zum Brückenkohlenstoff C-1 (**Abb. 104**).

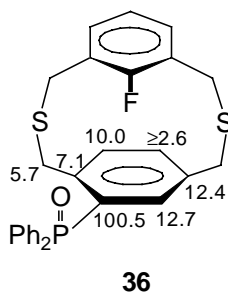


Abb. 104: Ausgewählte P,C-Kopplungen [Hz] in **36**

Neben den P,C-Kopplungen innerhalb des *para*-überbrückten Ringes werden auch Phosphor-Kopplungen zu allen Para-Ring-Protonen und zum Brückenproton 1-H_{syn} beobachtet (**Abb. 105**).

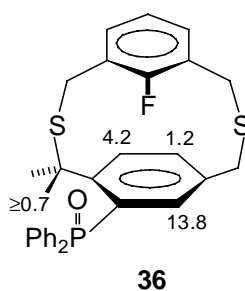


Abb. 105: Ausgewählte P,H-Kopplungen [Hz] in **36**

Eine P,F-Kopplung in **36** kann nicht aufgelöst werden. Die Linienbreite des ³¹P-Signals beträgt 0.8 Hz.

3.3.2 15-Diphenylthiophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (**37**)

Sämtliche ^1H - und ^{13}C -Signale von **37** werden mit C,H-HETCOR-, COLOC-, H,H-COSY- und H,H-COSY-LR-Spektren zugeordnet (Kap. 7.3.3.2). In Lösung existiert wie auch bei der Phosphinylverbindung **36** nur ein Isomer.

Zuordnungsstrategie

Die am stärksten abgeschirmten aromatischen Protonen sind diejenigen des *para*-überbrückten Ringes. Addiert man die Inkremente der Diphenylthiophosphinyl-Gruppe auf δ_{H} in *p*-Xylol (Kap. 8.2) zu den chemischen Verschiebungen der Para-Ring-Protonen in 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (**75**) (siehe Kap. 3.1.1.1), so folgt durch Vergleich dieser berechneten mit den experimentellen Verschiebungen, daß **37** in Lösung in der *syn*-Konformation vorliegt (**Abb. 106**).

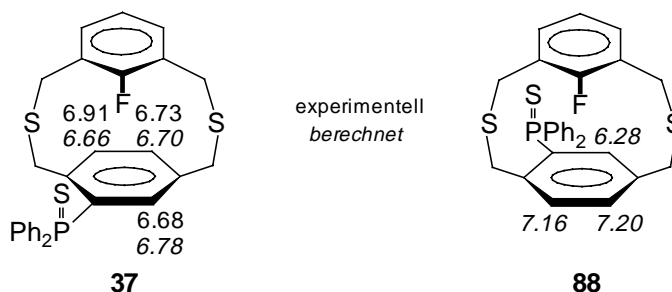


Abb. 106: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **37** im Vergleich zu den berechneten Verschiebungen des *anti*-Isomers **88**

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden Fluor-Kopplungen von 2.6 Hz zum Kohlenstoff C-14 und von 1.9 Hz zum Kohlenstoff C-15 gemessen (**Abb. 107**). Der Vergleich mit $J_{\text{F,C-14}}$ u. C-15 in 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (**75**) bestätigt, daß **37** in Lösung ausschließlich in der *syn*-Konformation existiert.

Kopplungen zwischen Fluor und den *ortho*-Kohlenstoffatomen der Phenylringe des Phosphorsubstituenten werden nicht beobachtet.

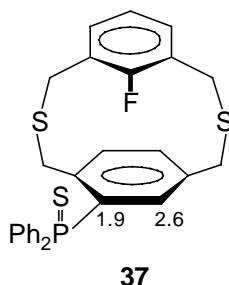


Abb. 107: Ausgewählte F,C-Kopplungen [Hz] in **37**

P,F-, P,C- und P,H-Kopplungen

Es gibt Kopplungen zwischen Phosphor und sämtlichen Kohlenstoffen des *para*-Phenylen-Ringes und zusätzlich zum Brückenkohlenstoff C-1 (**Abb. 108**). Phosphor-Kopplungen zu den Kohlenstoffen des *meta*-überbrückten Ringes werden ebenso wie in **36** nicht beobachtet.

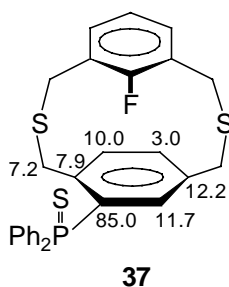


Abb. 108: Ausgewählte P,C-Kopplungen [Hz] in **37**

Weiterhin werden ^{31}P -Kopplungen zu den Para-Ring-Protonen und dem Brückenproton 1- H_{syn} gefunden (**Abb. 109**).

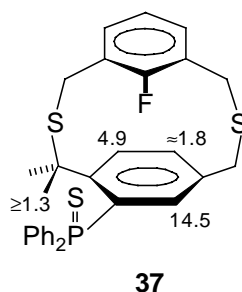


Abb. 109: Ausgewählte P,H-Kopplungen [Hz] in **37**

Anders als in der Phosphinylverbindung **36** lässt sich in **37** eine P,F-Kopplung von 1.2 Hz auflösen.

3.3.3 15-Diphenylselenophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (**38**)

Sämtliche Signale von **38** können mit H,C-HMQC-, H,C-HMBC-, H,H-COSY- und H,H-COSY-LR-Spektren zugeordnet werden (Kap. 7.3.3.3). Wie bei den Phosphor(V)-Verbindungen **36** und **37** wird auch hier in Lösung nur eine Konformation beobachtet.

Zuordnungsstrategie

Die am stärksten abgeschirmten Protonen im aromatischen Bereich sind die des *para*-überbrückten Ringes. Um die Konformation in Lösung zu ermitteln, werden auch hier Inkremente des Phosphorsubstituenten (Kap. 8.2) zu den δ -Werten von 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**75**) (siehe Kap. 3.1.1.1) addiert, um die ^1H -chemischen Verschiebungen der Para-Ring-Protonen abzuschätzen (**Abb. 110**).

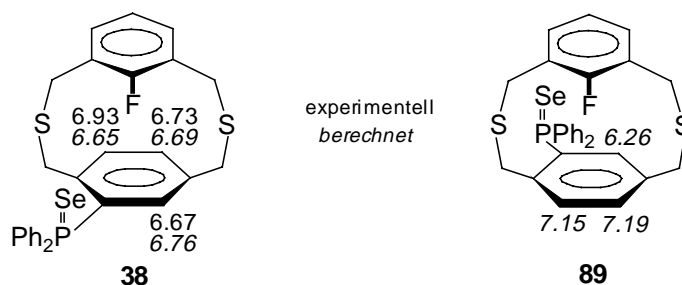


Abb. 110: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **38** im Vergleich zu den berechneten Verschiebungen des *anti*-Isomers **89**

Der Vergleich der berechneten mit den experimentellen ^1H -Verschiebungen zeigt, daß in Lösung die *syn*-Konformation vorliegt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird eine Fluor-Kopplung von 2.4 Hz zum Kohlenstoff C-14 bzw. von 1.9 Hz zu C-15 beobachtet (**Abb. 111**). Der Vergleich dieser F,C-Kopplungen mit den bekannten F,C-Kopplungen im 9-Fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**75**) bestätigt ein weiteres Mal, daß **38** in Lösung die *syn*-Konformation annimmt.

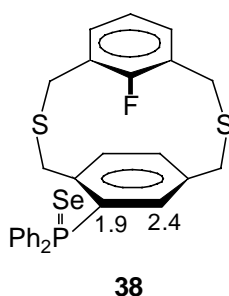


Abb. 111: Ausgewählte F,C-Kopplungen [Hz] in **38**

Fluorkopplungen zu den *ortho*-Kohlenstoffen der Phenylringe wie bei **36** werden nicht beobachtet. Es wird aber eine große Fluorkopplung zum Selen von 9.5 Hz gefunden. Fluor und Selen sind in **38** durch neun Bindungen voneinander getrennt, was einen Kopplungsmechanismus über

die Bindungen definitiv ausschließt. Nur in der *syn*-Konformation haben diese Kerne die erforderliche geringe Distanz für eine Kopplung durch den Raum.

P,F-, P,C- und P,H-Kopplungen

Weitreichende P,C-Kopplungen zum *meta*-überbrückten Ring werden wie schon bei den Phosphinyl- und Thiophosphinylmetaparacyclophanen **36** und **37** nicht beobachtet. Es existieren aber Phosphor-Kopplungen zu sämtlichen Kohlenstoffen des *para*-überbrückten Ringes und zum Brückenkohlenstoff C-1 (**Abb. 112**).

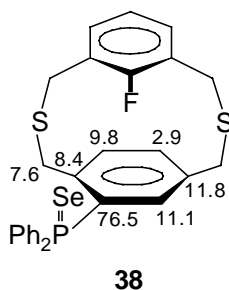


Abb. 112: Ausgewählte P,C-Kopplungen [Hz] in **38**

Auch zu den den Para-Ring-Protonen und zum Brückenproton 1-H_{syn} werden ³¹P-Kopplungen beobachtet (**Abb. 113**).

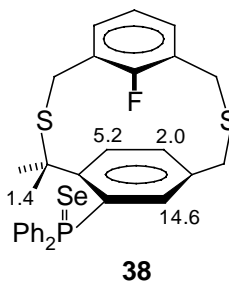


Abb. 113: Ausgewählte P,H-Kopplungen [Hz] in **38**

In **38** wird eine P,F-Kopplung von 1.5 Hz beobachtet, die etwas größer ist als in der Thiophosphinyl-Verbindung **37**. **Abb. 114** zeigt die ^{19}F -, ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren von **38**.

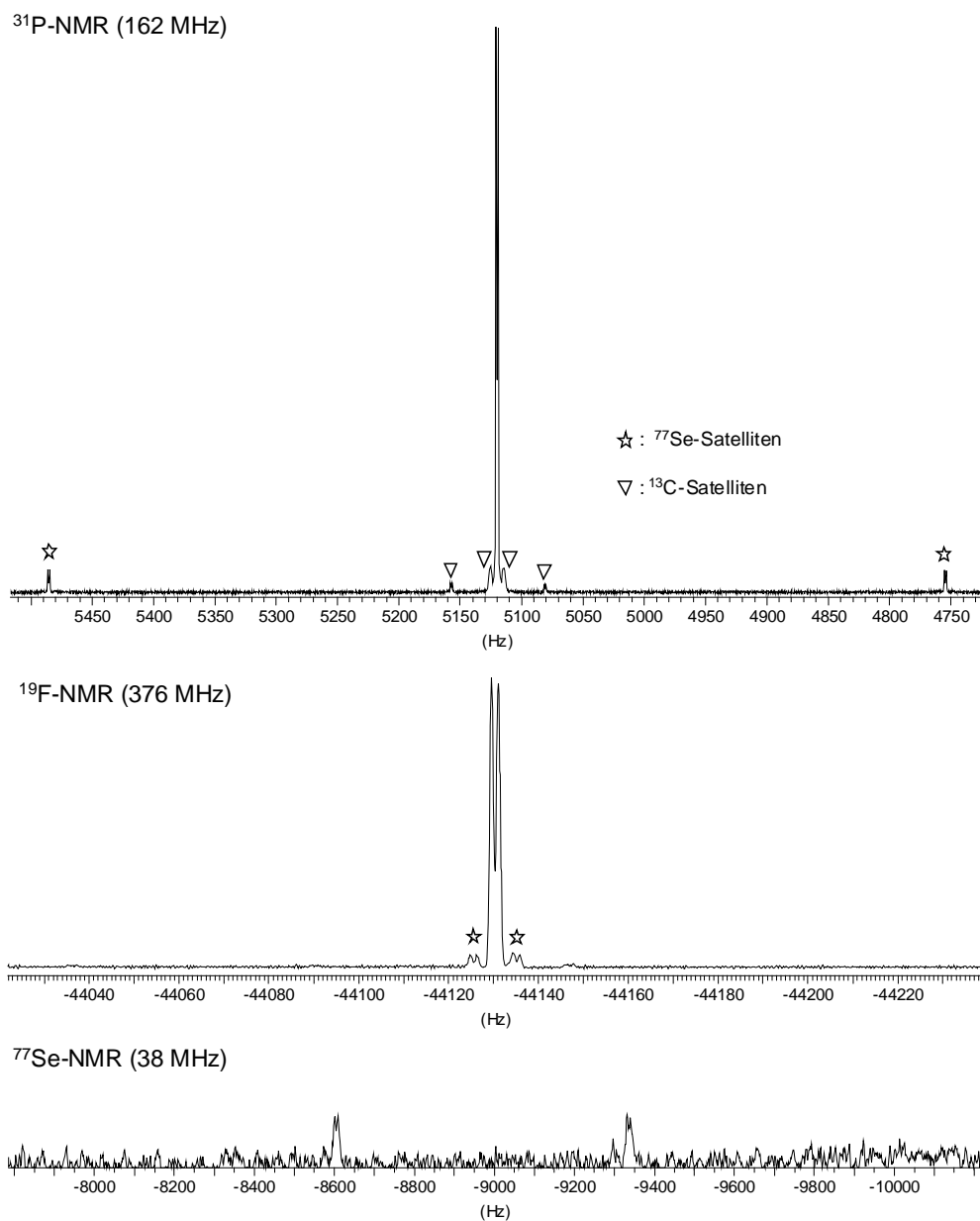


Abb. 114: ^{31}P -, ^{19}F - und ^{77}Se -NMR-Spektren von **38**

3.3.4 13-Diphenylphosphinyl-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (39)

Die ^1H - und ^{13}C -Signale können unter Zuhilfenahme von H,C-HMQC-, H,C-HMBC- und H,H-COSY-LR-Spektren vollständig zugeordnet werden (Kap. 7.3.3.4). Bei Raumtemperatur wird in Lösung nur die *syn*-Konformation **39** beobachtet.

Zuordnungsstrategie

Die ^1H -Signale g, k und l gehören zu den Protonen des *para*-überbrückten Ringes (**Abb. 115**).

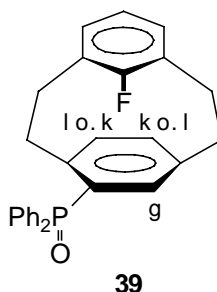


Abb. 115: Kennzeichnungen der ^1H -NMR-Signale des *para*-überbrückten Ringes in **39**

Entsprechend den vorangegangenen Kapiteln können die chemischen Verschiebungen dieser Protonen unter Zuhilfenahme von Substituenten-Inkrementen auf δ_{H} (Kap. 8.2) abgeschätzt werden (**Abb. 116**).

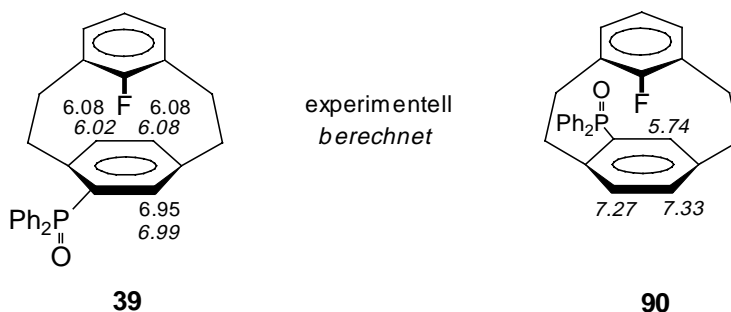


Abb. 116: Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen des *para*-überbrückten Ringes in **39** im Vergleich zu den berechneten Verschiebungen des *anti*-Isomers **90**

Der Vergleich der experimentellen mit den berechneten ^1H -Verschiebungen zeigt eindeutig, daß die Verbindung **39** in der *syn*-Konformation vorliegt.

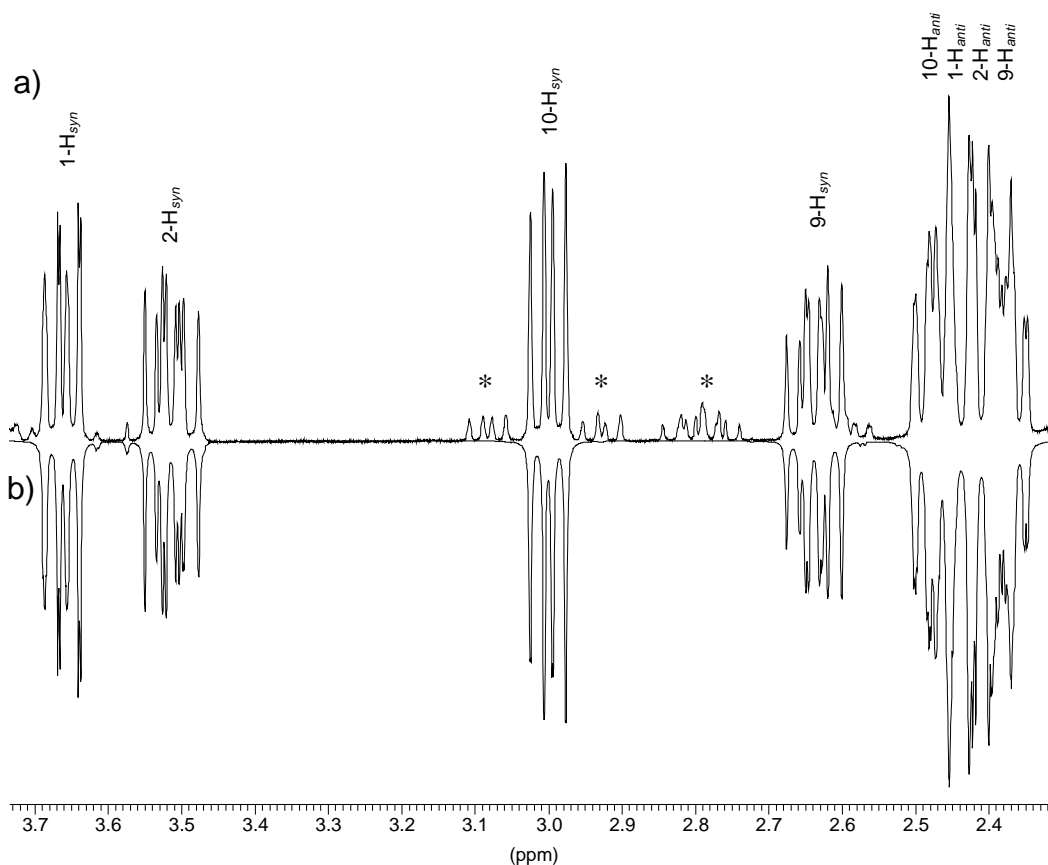


Abb. 117: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) der Brückenprotonen von **39**: a) Experimentell bei Raumtemperatur in CDCl_3 ; (* Verunreinigung), b) Ergebnis der iterativen Analyse (R-Faktor = 0.6 %).

Die *syn/anti*-Anordnung der Brückenprotonen wird aus einem H,H-COSY-LR -Spektrum abgeleitet (vgl. Kap. 3.2.1.2) und mit einer iterativen Analyse der beiden ABCDXY-Spinsysteme ($X = ^{31}\text{P}$, $Y = ^{19}\text{F}$) der Brückenprotonen bestätigt (R-Faktor = 0.6 %) (**Abb. 117**).

In **39** werden Fluor-Kopplungen zu den Para-Ring-Kohlenstoffatomen C-12 und C-13 beobachtet (**Abb. 118**). Sie haben die gleiche Größe wie im 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan (**77**) ([33]: 3.7 Hz).

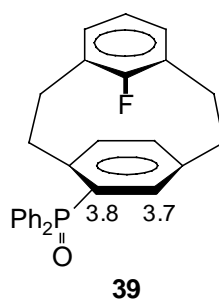


Abb. 118: Ausgewählte F,C-Kopplungen [Hz] in **39**

In **39** wird auch eine Fluor-Kopplung von 1.1 Hz zum *ortho*-ständigen Kohlenstoff des einen der beiden diastereotopen Phenylringe gefunden.

Sowohl die Inkrementberechnungen als auch die F,C-Kopplungen zeigen, daß **39** in der *syn*-Konformation vorliegt.

P,F-, P,C- und P,H-Kopplungen

Phosphor-Kopplungen zu den Kohlenstoffatomen und Protonen des *meta*-Phenylen-Ringes werden nicht beobachtet. Es werden aber Kopplungen zu sämtlichen Para-Ring-Kohlenstoffen gefunden (**Abb. 119**). Weiterhin existiert in **39** eine P,F-Spin-Spin-Kopplung von 0.6 Hz.

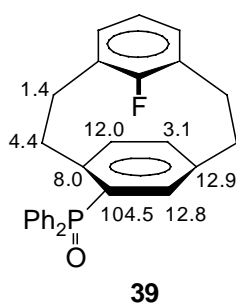


Abb. 119: Ausgewählte P,C-Kopplungen [Hz] in **39**

4 KRAFTFELDRECHNUNGEN UND RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN

Um die ermittelten through-space P,F-, P,C- und P,H-Kopplungen mit Strukturparametern zu korrelieren, ist die Kenntnis der Molekülstrukturen unerlässlich. Deshalb wurden Kraftfeldrechnungen durchgeführt und die Ergebnisse mit Daten aus der Röntgenstrukturanalyse verglichen.

Die Kraftfeldrechnungen wurden mit dem Merck Kraftfeld (MMFF94) [34], welches im Programmpaket Spartan Version 5.0 [56] implementiert ist, durchgeführt. MMFF94 zeichnet sich durch seine umfangreiche Parametrisierung aus. Es wurde zunächst die Struktur der Verbindung mit Hilfe von Spartan graphisch erzeugt und minimiert. Die Geometrieoptimierung erfolgte dann mit der in Spartan integrierten Konformerensuche, bei der die relevanten Bindungen in 10 bis 30°-Schritten gedreht wurden. Von jeder dieser Startkonformationen wurde dann erneut mit dem Merck Kraftfeld das Minimum gesucht (systematische Konformationssuche). Die erhaltenen Strukturparameter der einzelnen Konformere wurden gemäß deren Populationen gemittelt. Bevor die Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen mit Parametern aus der Röntgenstrukturanalyse verglichen werden, sollen zunächst die für die Betrachtung wichtigen Strukturparameter erläutert werden.

Natürlich ist für die Klärung der Geometrieabhängigkeit von through-space P,F-, P,C- und P,H-Kopplungen der Abstand der Kopplungspartner wichtig. Daneben soll geklärt werden, inwieweit die Stellung des freien Elektronenpaares des dreiwertigen Phosphors eine Kopplung durch den Raum beeinflusst. Hier wird der Torsionswinkel $\Theta_{e^- - \text{Paar}}$ gewählt, der durch die phosphorsubstituierte Ringebene des Cyclophangerüsts und die Stellung des freien Elektronenpaares definiert wird (**Abb. 120**). Die Stellung des Elektronenpaares wird über die Phosphor-Phenyl-Bindungen als Winkelhalbierende ermittelt. Bei den Phosphor(V)-Verbindungen wird der Torsionswinkel $\Theta_{\text{P} \times \text{Ph}_2}$ aus der phosphorsubstituierten Ringebene und

der Phosphor-Chalkogen-Bindung gebildet. Bei -180° liegt das freie Elektronenpaar bzw. die Phosphor-Chalkogen-Bindung in der Ringebene und zeigt in Richtung der *ortho*-ständigen Brücke. Bei -90° weist das freie Elektronenpaar bzw. die Phosphor-Chalkogen-Bindung zum zweiten Cyclophanring. Das angegebene Vorzeichen des Torsionswinkels gilt hier und im Weiteren für die Betrachtung des (*S*)-Enantiomers von 4-Diphenylphosphino[2.2]- und -[3.3]cyclophanen sowie deren Derivaten.

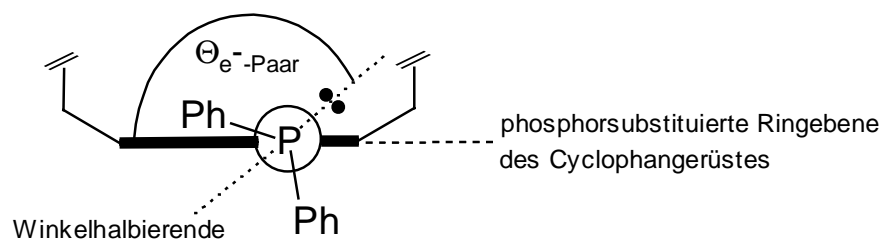


Abb. 120: Definition des Torsionswinkels $\Theta_{e^- - \text{Paar}}$

Ein weiterer Strukturparameter ist der Winkel α , den die beiden Cyclophanhälften zueinander bilden. Es wurden die besten Ebenen durch die in **Abb. 121** markierten Kohlenstoffatome gewählt.



Abb. 121: Definition der Ebenen, die den Winkel α einschließen

4.1 Diphenylphosphino-Cyclophane

4.1.1 Metaparacyclophane

Tab. 9: Ausgewählte Strukturparameter der Metaparacyclophane. In Klammern: Daten aus der Röntgenstrukturanalyse (Kap. 8.3)

Verbindung	$d_{P,F}$ bzw. $d_{P,H}$ [pm]	$d_{P,C}$ [pm]	α [°]	$\Theta_{e^- - Paar}$ [°]
17	P,F: 376 (377)	P,C-9: 470 (446)	18.7 (4.0)	−144.3 (−121.2)
18	P,F: 571		24.7	−147.6
19	P,8-H: 380 (358)	P,C-8: 435(419)	18.3 (14.9)	−120.4 (−139.1)
20	P,F: 351(345)	P,C-8: 438 (424)	15.4 (9.5)	−99.6 (−135.8)
21	P,F: 563		17.3	−96.0
22	P,F: 361	P,C-8: 455	19.3	−91.2
23	P,F: 531		21.6	−79.3

Die berechneten Torsionswinkel $\Theta_{e^- - Paar}$ sind in den Dithia[3.3]metaparacyclophanen **17** und **18** stärker negativ als in den [2.2]Metaparacyclophanen **19**, **20** und **21** (**Tab. 9**): in den [2.2]Phanen weicht die Diphenylphosphino-Gruppe dem näheren *meta*-überbrückten Ring durch Rotation um die Phosphor-Cyclophan-Bindung aus: $\Theta_{e^- - Paar}$ nimmt zu (wird weniger negativ).

Im *syn*-Isomer der Dien-Verbindung **22** ist der P,F-Abstand trotz verkürzter Brücke größer als in der entsprechenden gesättigten Verbindung **20**, da in **22** die stufenartige Anordnung der Cyclophanringe stärker ausgeprägt ist als in **20**, d. h. die Ringe weiter gegeneinander verschoben sind.

Die berechneten Geometrien von **20** und **19** sind ähnlich. Doch ist $\Theta_{e^- - Paar}$ in **20** größer (weniger negativ) als in der nichtfluorierten Verbindung **19**, weil durch die Vergrößerung von $\Theta_{e^- - Paar}$ die sterische Wechselwirkung des einen der beiden Phenylsubstituenten am Phosphor mit dem Fluorsubstituenten verringert wird.

Die berechnete Strukturparameter weichen von den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse zum Teil erheblich ab. Während die P,F-Abstände noch eine akzeptable Übereinstimmung der Daten zeigen, variieren die Torsionswinkel $\Theta_{e^- - \text{Paar}}$ der Verbindungen im Kristall so stark, daß kein systematischer Gang erkannt werden kann.

4.1.2 Paracyclophane

Tab. 10: Ausgewählte Strukturparameter der Paracyclophane. In Klammern: Daten aus der Röntgenstrukturanalyse (Kap. 8.3)

Verb.	$d_{P,F}$, $d_{P,H}$ bzw. $d_{P,P}$ [pm]	$d_{P,C}$ [pm]	α [°]	$\Theta_{e^- - \text{Paar}}$ [°]
24	P,17-H: 381 (358)	P,C-17: 422 (376)	3.7 (6.7)	-160.5 (-118.5)
25	P,17-H: 397	P,C-17: 434	5.3	-155.6
26	P,17-H: 405	P,C-17: 443	6.4	-179.6
27	P,F: 355	P,C-17: 401	2.2	-127.9
28	P,F: 456 P,17-H: 361	P,C-17: 405	3.4	-136.4
29	P,15-H: 346 (338)	P,C-15: 392 (364)	1.4 (1.7)	-103.6 (-124.0)
30	P,15-H: 346	P,C-15: 391	2.0	-103.5
31	P,15-H: 349	P,C-15: 394	1.7	-109.5
32	P,F: 473 P,15-H: 347	P,C-15: 393	1.7	-109.0
33	P,15-H: 337	P,C-15: 380	0.0	-109.0
5	P,P: 507 P,15-H: 345	P,C-15: 391	1.3	-101.6

Auch hier sind wie bei den Metaparacyclophanen die berechneten Torsionswinkel $\Theta_{e^- - \text{Paar}}$ der [3.3]-verbrückten Verbindungen kleiner (stärker negativ) als in den [2.2]-verbrückten (**Tab. 10**).

In der Gruppe der [3.3]Paracyclophane ist $\Theta_{e^- - \text{Paar}}$ bei dem pseudo-*gem*-Verbindung **27** am größten (weniger negativ), da auch hier die Phosphino-

Gruppe durch eine Vergrößerung (weniger negativ) von $\Theta_{e^- - \text{Paar}}$ die sterische Wechselwirkung mit dem pseudo-*gem*-ständigen Fluoratom verkleinert. Dies wird auch bei dem pseudo-*ortho*-Isomer **28** beobachtet, wenn auch in etwas schwächerem Ausmaß. In der Reihe der untersuchten [2.2]Paracyclophane sind die berechneten Torsionswinkel $\Theta_{e^- - \text{Paar}}$ nahezu konstant.

Wie schon bei den Metaparacyclophanen weichen die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von den berechneten Geometrien ab.

4.1.3 Metacyclophane

Tab. 11: Ausgewählte Strukturparameter der Metacyclophane. In Klammern: Daten aus der Röntgenstrukturanalyse (Kap. 8.3)

Verb.	$d_{\text{P,F}}$ bzw. $d_{\text{P,H}}$ [pm]	$d_{\text{P,C}}$ [pm]	α [°]	$\Theta_{e^- - \text{Paar}}$ [°]
34	P,F: 701 (677) P,15-H: 532 (452)	P,C-15: 531 (460)	29.5 (19)	34.69 (–137.0)
35	P,F: 481		3.8	8.0

Die berechnete Geometrie und das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigen das Dithia[3.3]metacyclophan **34** in der *syn*-Konformation (**Tab. 11**). Hingegen werden für **35** nur Geometrien gefunden, die der *anti*-Konformation entsprechen. Die aus den Kraftfeldrechnungen erhaltenen Konformere von **34** und **35** unterscheiden sich weitgehend nur in der Stellung der PPh_2 -Gruppe. In Lösung bei Raumtemperatur ist die Diphenylphosphino-Gruppe wegen fehlender *ortho*- Substituenten frei drehbar.

4.2 Chalkogen-Phosphor(V)-Verbindungen

Tab. 12: Ausgewählte Strukturparameter der Chalkogen-Phosphor(V)-Metaparcyclophane. In Klammern: Daten aus der Röntgenstrukturanalyse (Kap. 8.3)

Verb.	$d_{P,F}$ [pm]	$d_{\text{Chalkogen},F}$ [pm]	α [°]	Θ_{PXP_h2} [°]
36	374 (407)	381 (387)	18.8 (1.4)	−152.4 (−114.2)
37	403 (380)	419 (389)	15.4 (13.5)	−130.0 (−123.2)
38	382 (384)	402 (392)	17.1 (13.1)	−140.5 (−121.8)
39	357	338	13.8	−130.7

Die berechneten Torsionswinkel Θ_{PXP_h2} der [3.3]-verbrückten Phosphor(V)-Verbindungen haben ähnliche Werte wie der Torsionswinkel $\Theta_{e^- - P_{\text{aar}}}$ in der Phosphor(III)-Verbindung **17** (Tab. 12). Der P,F-Abstand in **37** und **38** ist um 27 bzw. 6 pm im Vergleich zum Phosphin **17** verlängert. Der P,F-Abstand in der [2.2]-verbrückten Phosphosphinyl-Verbindung **39** ist verkürzt und gleicht dem im entsprechenden Phosphin **20**. Doch ist in **39** Θ_{PXP_h2} kleiner (stärker negativ) als der Torsionswinkel $\Theta_{e^- - P_{\text{aar}}}$ in **20**.

Der Raumbedarf des Chalkogenatoms ist natürlich größer als der des freien Elektronenpaares am Phosphor. Bei den dithia-verbrückten Verbindungen ist der Abstand zwischen Fluor und dem Chalkogen so groß, daß es zu keiner oder nur zu einer schwachen Abstoßung kommt. Der Torsionswinkel des Phosphorsubstituenten ähnelt dem in der Phosphor(III)-Verbindung. In der brückenverkürzten Phosphinylverbindung **39** ist diese Wechselwirkung stärker ausgeprägt. Die Phosphinyl-Gruppe weicht durch Verkleinerung (stärker negativ) von Θ_{PXP_h2} dieser sterischen Störung aus.

Wie auch schon bei den phosphor(III)-substituierten Cyclophanen unterscheiden sich die Ergebnisse der berechneten Geometrien von denen im Kristall erheblich.

5 KORRELATION DER STRUKTURPARAMETER MIT NMR-DATEN

Bei der folgenden Diskussion werden, wenn nicht anders erwähnt, nur die Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen verwendet, da die berechneten Geometrien besser mit den spektroskopischen Daten korrelieren als die Strukturparameter aus der Röntgenstrukturanalyse. Als Grund können Packungseffekte angesehen werden, die für die abweichende Geometrie verantwortlich sind.

5.1 Diphenylphosphino-Cyclophane

5.1.1 Through-space P,F-Kopplungen

Die through-space P,F-Kopplungen sind, wie erwartet, vom Abstand der koppelnden Kerne abhängig. In dem [2.2]-verbrückten Metaparacyclophan-dien **22** beträgt die P,F-Kopplung 9.9 Hz und vergrößert sich bei Verkürzung des P,F-Abstandes um 10 pm (bei nahezu unveränderten Torsionswinkel $\Theta_{\text{e-Paar}}$) im [2.2]Metaparacyclophan **20** auf 19.6 Hz (**Tab. 9**).

Zusätzlich ist die Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor für die Größe der through-space P,F-Kopplung verantwortlich.

Deutlich wird diese Abhängigkeit bei dem Vergleich von $J_{\text{P,F}}$ des pseudo-*gem*-Isomers des Dithia[3.3]paracyclophans **27** mit dem [2.2]Metaparacyclophan **20**. Die berechneten P,F-Abstände in diesen Verbindungen sind ungefähr gleich (355 vs. 351 pm, **Tab. 10** bzw. **Tab. 9**). Doch wird im Paracyclophan **27** mit 51.4 Hz (**Tab. 6**) eine mehr als doppelt so große Kopplung beobachtet wie in **20** (19.6 Hz, **Tab. 3**). Im Paracyclophan **27** weist das freie Elektronenpaar in Richtung des Fluorkerns. Im Metaparacyclophan **20** liegen die koppelnden Kerne nicht direkt übereinander. Die F-C- und P-C-Bindungen sind aufgrund der *meta-para*-Ringverknüpfung

gegeneinander verdreht, so daß das freie Elektronenpaar des Phosphors hier nicht direkt zum Fluorsubstituenten zeigt.

Es scheint daher wichtig, die Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor relativ zum Cyclophangerüst zu kennen.

Mallory [57] nimmt für die through-space P,F-Kopplung einen der through-space F,F-Kopplung analogen Mechanismus an, bei dem die Kopplungsinformation durch Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der koppelnden Kerne übertragen wird. Diese Annahme stimmt mit der gemachten Beobachtung überein, daß unter anderem die Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor für die Größe der through-space P,F-Kopplung verantwortlich ist.

In der Gruppe der 4-Diphenylphosphino-X-fluor[2.2]paracyclophane **30-32** wird im pseudo-*para*-Isomer **30** eine größere P,F-Kopplung gemessen als im pseudo-*ortho*-Isomer **32**, obwohl der Abstand der koppelnden Kerne sehr viel größer ist. Im pseudo-*meta*-Isomer **31** wird hingegen überhaupt keine Kopplung beobachtet. Eine direkte through-space Kopplung ist aufgrund des sehr großen P,F-Abstandes auszuschließen. Auch der Weg über die Bindungen ist nicht plausibel, da im pseudo-*para*-Isomer die koppelnden Kerne durch acht Bindungen voneinander getrennt sind. Vielmehr muß die Spin-Spin-Wechselwirkung unter Einbeziehung der π -Elektronen des Cyclophansystems erfolgen, d. h. durch transannulare π - π -Wechselwirkung.

Eine analoge Beobachtung wurde von Ernst *et al.* [32] in der Reihe der 4,X-Difluor[2.2]paracyclophane (X = 12, 13, 15, 16) gemacht. Auch hier wurde im pseudo-*para*-Isomer eine größere F,F-Kopplung gemessen als in der pseudo-*ortho*-Verbindung. Die pseudo-*meta*-Verbindung zeigte hingegen keine F,F-Kopplung. Die Wechselwirkung zwischen den π -Systemen spiegelt sich auch in dem schon lange bekannten [58] transannular dirigierenden Effekt bei der elektrophilen Zweitsubstitution von [2.2]Paracyclophan wider. So wird z. B. bei der Dibromierung

bevorzugt pseudo-*para*- und pseudo-*ortho*- neben wenig pseudo-*meta*-Produkt gebildet.

5.1.2 NMR-spektroskopische Bestimmung der Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor

Es ist bekannt [59, 30], daß die P,C-Kopplung über zwei Bindungen in 2-substituierten Triarylphosphinen einen deutlichen Hinweis auf die Stellung des freien Elektronenpaares am Phosphor gibt. So weist das freie Elektronenpaar bei *ortho*-Substitution zum Substituenten hin, was zur Folge hat, daß $^2J_{P,C}$ des quartären Kohlenstoffs in *ortho*-Position wesentlich größer ist als $^2J_{P,C}$ des *ortho*-ständigen protonentragenden C-Atoms auf der anderen Seite. In Diphenyl(2,5-xylyl)phosphin **91** ist $^2J_{P,C}$ zum *ortho*-ständigen, protonentragenden C-Atom nahezu Null und zum methyl-substituierten Kohlenstoff in *ortho*-Stellung 25.2 Hz.

Diese stereospezifischen Abhängigkeit von $^2J_{P,C}$ wird auch bei sämtlichen hier untersuchten Metapara- und Paracyclophanen beobachtet ($^2J_{P,CH} = 0-1$ Hz gegenüber $^2J_{P,Cqua} = 17.4-23.2$ Hz). Die Diphenylphosphino-Gruppe nimmt in erster Näherung eine Orientierung ein, bei der das freie Elektronenpaar am Phosphor in Richtung der *ortho*-ständigen Brücke zeigt.

Diese Konformation beeinflußt zusätzlich die chemische Verschiebung des *ortho*-Gerüstprotons. Zeigt das freie Elektronenpaar zur *ortho*-ständigen Brücke, dann befindet sich das *ortho*-Proton auf der anderen Seite des Phosphorsubstituenten im abschirmenden Bereich der magnetischen Anisotropie eines der beiden Phenylringe. Um diesen Effekt der Abschirmung bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen in **17**, **18**, **19**, **20**, **21**, **22** und **23** zu berücksichtigen (Kap. 3.2.1.1 bis Kap. 3.2.1.4) wurden die 1H -Substituenteneffekte nicht an Triphenylphosphin sondern an Diphenyl(2,5-xylyl)phosphin (**91**) bestimmt (Kap. 8.2).

Auch die Phosphorkopplung zum *ortho*-ständigen Cyclophanproton, $^3J_{P,H}$, reagiert sehr empfindlich auf die Konformation der Diphenylphosphino-Gruppe. Dies wurde schon von Schaefer *et al.* in 2-(Diphenylphosphino)benzaldehyd beobachtet [30].

In **Abb. 122** ist $^3J_{P,H}$ sämtlicher Metapara- und Paracyclophane gegen den berechneten Torsionswinkel aufgetragen.

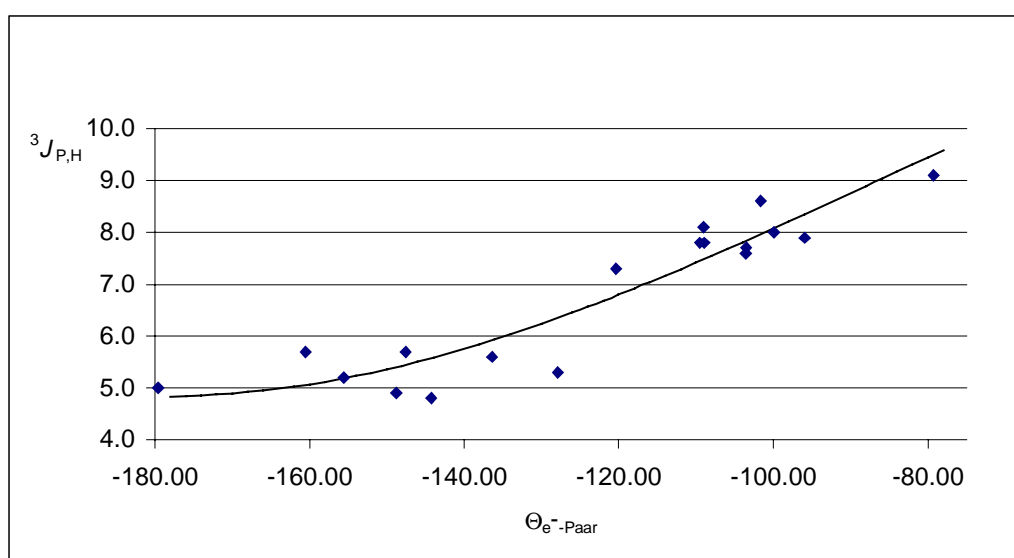


Abb. 122: Beziehung zwischen $^3J_{P,H}$ [Hz] und dem Torsionswinkel Θ_{e-Paar} [°] in Metapara- und Paracyclophanen

Unter Annahme des auch von Schaefer *et al.* vermuteten Funktionsverlaufs, bei dem $^3J_{P,H}$ bei $\Theta_{e-Paar} = -180^\circ$ ein Minimum und bei 0° ein Maximum durchläuft, wird folgende Beziehung erhalten:

$$^3J_{P,H} = 4.8 + 7.9 \cos^2(0.5 \Theta_{e-Paar})$$

Diese Gleichung sollte wegen der größeren Anzahl der Datenpunkte die Abhängigkeit der $^3J_{P,H}$ -Kopplung von der Orientierung des freien Elektronenpaares genauer beschreiben als die aus nur zwei Datenpunkten hergeleitete Beziehung von Schaefer *et al.*

Die Phosphorkopplung über vier Bindungen zum *syn*-ständigen Proton am *ortho*-Brückenkohlenstoff ist ein weiterer Indikator für die Orientierung des freien Elektronenpaares. Es werden große Werte von ${}^4J_{P,Hsyn}$ bei den [3.3]-verbrückten Metapara- und Paracyclophanen beobachtet und kleine bis nicht auflösbare Kopplungen bei den [2.2]Metapara- und [2.2]Paracyclophanen. In **Tab. 13** sind zur Verdeutlichung die Werte von ${}^4J_{P,Hsyn}$ den berechneten Torsionswinkeln $\Theta_{e^- - Paar}$ gegenübergestellt.

Tab. 13: ${}^4J_{P,Hsyn}$ und $\Theta_{e^- - Paar}$ der Dithia[3.3]- und [2.2]Cyclophane

	Verbindung	${}^4J_{P,Hsyn}$ [Hz]	$\Theta_{e^- - Paar}$ [°]
Dithia[3.3]cyclophane:	17	6.7	−144.3
	18	n.b.	−147.6
	24	6.2	−160.5
	25	5.9	−155.6
	26	5.7	−179.6
	27	8.3	−127.9
	28	5.8	−136.4
	19	1.3	−120.4
[2.2]Cyclophane:	20	n.b.	−99.6
	21	3.2	−96.0
	29	n.b.	−103.6
	30	n.b.	−103.5
	31	n.b.	−109.5
	32	n.b.	−109.0
	33	1.0	−109.0
	5	0.9	−101.6

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß große Werte für ${}^4J_{P,Hsyn}$ mit stärker negativen Torsionswinkeln $\Theta_{e^- - Paar}$ einher gehen.

5.1.3 Lösungsmittelabhängigkeit der through-space P,F-Kopplungen

Während $J_{P,F}$ im Dithia[3.3]metaparacyclophan **17** und im [2.2]Metaparacyclophan **20** beim Wechsel des Lösungsmittels nahezu konstant bleiben, nimmt $J_{P,F}$ im Dithia[3.3]paracyclophan **27** (pseudo-*gem*) mit Zunahme der Polarität des Lösungsmittels ab (51.4 Hz in $CDCl_3$, 43.4 Hz in $DMSO-d_6$).

Ob die Ursache der Änderung der P,F-Kopplung in **27** in einer leichten Geometrieänderung des Cyclophangerüsts oder in der Änderung des bevorzugten Torsionswinkels $\Theta_{e^- - Paar}$ der PPh_2 -Gruppe liegt oder ob gar beide Faktoren eine Rolle spielen, ist hier nicht zu klären. Es könnte sich ebenso um eine allgemeine Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten handeln, wie sie auch bei konformativ nicht flexiblen Molekülen beobachtet wird und für die z. B. eine Beeinflussung der Atom-Atom-Polarisierbarkeit im Fermi-Kontakt-Term der Kopplung durch das Lösungsmittel diskutiert wird [60, 61].

5.1.4 Through-space P,C- und P,H-Kopplungen

Auch die through-space P,C- und P,H-Kopplungen sind stark von der Stellung des freien Elektronenpaares sowie dem Abstand der koppelnden Kerne abhängig.

In **Tab. 14** und **Tab. 15** sind die through-space P,C- und P,H-Kopplungen den berechneten Abständen und Torsionswinkeln $\Theta_{e^- - Paar}$ gegenübergestellt.

Metaparacyclophane:

Tab. 14: Through-space P,C- und P,H-Kopplungen in den Metaparacyclophanen

Verbindung	$\Theta_{e^- - Paar}$ [°]	$d_{P,C}$ [pm]	$d_{P,H}$ [pm]	$J_{P,C}$ [Hz]	$J_{P,H}$ [Hz]
20	-99.6	P,C-2: 381	P,2- H_{syn} : 328	3.8	2.5
		P,C-3: 460		≥ 0.4	
		P,C-4: 587		≥ 0.5	

Verbindung	$\Theta_{e^-}\text{-Paar}$ [°]	$d_{P,C}$ [pm]	$d_{P,H}$ [pm]	$J_{P,C}$ [Hz]	$J_{P,H}$ [Hz]
21	-96.0	P,C-8: 438		0.7	
		P,C-2: 426		LW = 0.7	
		P,C-3: 416		0.8	
		P,C-4: 387	P,4-H: 383	7.0	2.8
		P,C-5: 423		1.2	
19	-120.4	P,C-8: 481		1.1	
		P,C-2: 380	P,2-H _{syn} : 328	3.3	2.0
		P,C-3: 459		0.4	
		P,C-4: 588		0.8	
		P,C-8: 435		LW = 0.4	
22	-91.20	P,C-3: 483		0.6	
		P,C-4: 617		≥0.5	
		P,C-8: 455		0.8	
23	-79.32	P,C-2: 382		2.4	
		P,C-3: 392		1.7	
		P,C-5: 430		1.6	
		P,C-6: 470		0.9	
		P,C-7: 478		1.1	
		P,C-8: 454		0.8	

In den 2,11-Dithia[3.3]metaparacyclophanen **17** und **18** werden aufgrund der größeren P,C- und P,H-Abstände und der stärker negativen Torsionswinkel keine through-space P,C- und P,H-Kopplungen beobachtet. In den brückenverkürzten Metaparacyclophanen **20**, **21** und **19** existieren hingegen entsprechende Kopplungen. Das Kohlenstoffatom C-4 in **21** zeigt die größte P,C-Kopplung ($J_{P,C} = 7$ Hz, Kap. 3.2.1.3). Hier verstärken sich der Effekt des geringen P,C-Abstands und der günstigen Orientierung des freien Elektronenpaares, welches laut Kraftfeldrechnung direkt in Richtung auf C-4 zeigt. Das erklärt auch die große P,H-Kopplung des an C-4 gebundenen Protons ($J_{P,H} = 2.8$ Hz, Kap. 3.2.1.3).

Paracyclophane:**Tab. 15:** Through-space P,C- und P,H-Kopplungen in den Paracyclophanen

Verbindung	$\Theta_{e^- - Paar}$ [°]	$d_{P,C}$ [pm]	$d_{P,H}$ [pm]	$J_{P,C}$ [Hz]	$J_{P,H}$ [Hz]
24	-160.5	P,C-17: 422	P,17-H: 381	2.7	LW = 1.1
25	-155.6	P,C-17: 434	P,17-H: 397	2.4	LW = 1.3
26	-179.6	P,C-17: 443	P,17-H: 405	2.6	LW = 1.2
27	-127.9	P,C-17: 401	-	LW = 0.4	-
28	-136.4	P,C-17: 405	P,17-H: 361	3.2	n. b.
29	-103.6	P,C-15: 392 P,C-1: 372	P,15-H: 346	5.9 1.7	1.5 (C ₆ D ₆)
30	-103.5	P,C-15: 391 P,C-1: 372	P,15-H: 346	5.9 1.8	1.7
31	-109.5	P,C-15: 394 P,C-1: 373	P,15-H: 349	5.5 2.4	n. b.
32	-109.0	P,C-15: 393 P,C-1: 373	P,15-H: 347	6.8 1.6	LW = 1.0
33	-109.0	P,C-15: 379 P,C-1: 382	P,15-H: 337	6.1 ≥ 0.8	n. b.
5	-101.6	P,C-15: 391 P,C-1: 371	P,15-H: 345	$\Sigma J_{P,C} = 8.0$ 2.7	≈ 1.1

Sehr deutlich wird die Abstands- und Torsionswinkelabhängigkeit der through-space Kopplungen auch in der Reihe der Paracyclophane. Während bei den Dithia[3.3]paracyclophanen aufgrund des stärker negativen Wertes von $\Theta_{e^- - Paar}$ und der größeren P,C- und P,H-Abstände kleinere Kopplungen ($J_{P,C-17} = 2.4 - 3.2$ Hz) beobachtet werden, zeigen die [2.2]Paracyclophane größere through-space P,C- und P,H-Kopplungen ($J_{P,C-15} = 5.5 - 6.8$, $J_{P,15-H} = 1.1 - 1.7$ Hz).

Eine klare Trennung der Faktoren, die einen Einfluß auf die through-space P,C- und P,H-Kopplung haben, ist nicht möglich. Wird der Abstand der koppelnden Kerne verkleinert, so ändert sich auch der Torsionswinkel

$\Theta_{e^-}\text{-Paar}$, so daß nur der kombinierte Einfluß dieser Faktoren auf die Größe der Kopplungskonstante beobachtbar ist.

Wird der Abstand der koppelnden Kerne verringert und der Torsionswinkel weniger negativ, dann wächst auch die through-space P,C-Kopplung.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse ist anzunehmen, daß die through-space-Kopplung bezüglich der Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor ein Maximum durchläuft, wenn das freie Elektronenpaar in die Richtung des koppelnden Kerns zeigt.

Daneben ändern sich die P,C-Kopplungen durch die unterschiedliche Position des Fluoratoms. C-17 des pseudo-*gem*-Isomers **27** zeigt keine Aufspaltung durch Phosphor, obwohl der P,C-Abstand geringer und $\Theta_{e^-}\text{-Paar}$ weniger negativ ist als in den anderen untersuchten 2,11-Dithia-[3.3]paracyclophanen. Auch in den [2.2]Paracyclophanen zeigt sich ein solcher Effekt. Während in **31** (pseudo-*meta*) und **32** (pseudo-*ortho*) die P,C-Abstände und die Torsionswinkel annähernd gleich sind, ist die Phosphorkopplung am Kohlenstoff C-15 in **32** (6.8 Hz) größer als in **31** (5.5 Hz).

Im Phosphino[2.2]paracyclophan **29** zeigen alle Kohlenstoffe des nicht phosphorsubstituierten Cyclophanringes mit Ausnahme von C-11 und C-13 (pseudo-*meta*) eine Phosphorkopplung. Für das pseudo-*gem*-ständige Kohlenstoff ist sie aufgrund des geringsten Abstandes und der günstigen Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor am größten (5.9 Hz).

Doch muß für die P,C-Kopplung am Kohlenstoff in pseudo-*para*-Position ($J_{P,C-12} = 0.3$ Hz, **Abb. 75**) aufgrund des großen Abstandes ein Kopplungs-

mechanismus mit Einbezug des π -Elektronensystems des Cyclophans angenommen werden (vgl. P,F-Kopplung in **30-32**).

Ob dieser Mechanismus auch für die P,C-Kopplung des pseudo-*ortho*-ständigen Kohlenstoffs ($J_{P,C-16} = 0.5$ Hz, **Abb. 75**) zutrifft oder ob die beobachtete Kopplung durch die direkte Wechselwirkung zustande kommt, kann naturgemäß nicht beantwortet werden.

Metacyclophane:

Die untersuchten Metacyclophane zeigen aufgrund der großen P,F-, P,C- und P,H-Abstände und der ungünstigen Torsionswinkels $\Theta_{e^- - \text{Paar}}$ (das freie Elektronenpaar liegt unterhalb der Ebene des phosphinosubstituierten Ringes und zeigt vom fluorsubstituierten Cyclophanring weg) keine through-space Kopplungen.

5.2 Chalkogen-Phosphor(V)-Verbindungen

Die P(O)Ph₂-, P(S)Ph₂-, und P(Se)Ph₂-substituierten Metaparacyclophane zeigen ähnliche Geometrien wie die entsprechenden Phosphor(III)-Verbindungen, doch beobachtet man nur sehr kleine P,F- und keine through-space P,C- und P,H-Kopplungen.

Dies deutet stark darauf hin, daß für die Spin–Spin-Kopplung durch den Raum das freie Elektronenpaar am Phosphor eine herausragende Rolle spielt.

In **Tab. 16** sind die Torsionswinkel Θ_{PXP_h2} und die P,F-Abstände den P,F-Kopplungen zusammenfassend gegenübergestellt.

Tab. 16: Through-space P,F-Kopplungen und ausgewählte Strukturparameter in den Chalkogen-Phosphor(V)-Metaparacyclophanen

P-Sub.	Verbindung	Θ_{PXP_h2} bzw. $\Theta_{e^- - \text{Paar}}$ [°]	$d_{\text{Chalkogen},F}$ [pm]	$d_{P,F}$ [pm]	$J_{P,F}$ [Hz]
PPh ₂	17	–144.3		376	12.8
PPh ₂	20	–99.6		351	19.6

P-Sub.	Verbindung	Θ_{PXPPh_2} bzw. $\Theta_{\text{e}^-}\text{-Paar}$ [°]	$d_{\text{Chalkogen,F}}$ [pm]	$d_{\text{P,F}}$ [pm]	$J_{\text{P,F}}$ [Hz]
P(O)Ph ₂	36	-152.4	381	374	LW = 0.8
P(S)Ph ₂	37	-130.0	419	403	1.2
P(Se)Ph ₂	38	-140.5	402	382	1.5
P(O)Ph ₂	39	-130.7	338	357	0.6

Da in den Phosphor(V)-Verbindungen **37**, **38** und **39** auch P,F-Kopplungen beobachtet werden (wenn auch deutlich kleinere als in den entsprechenden Phosphinverbindungen), muß auch hier ein Kopplungsmechanismus durch den Raum angenommen werden. Die koppelnden Kerne sind durch sieben bzw. acht Bindungen voneinander getrennt und schließen einen Kopplungsmechanismus über die Bindungen nahezu aus. Die Annahme eines Mechanismus, der die freien Elektronenpaare am Chalkogen mit einbezieht, ist nur Spekulation. Doch wird in der Selenophosphinylverbindung **38** neben der P,F- auch eine große Se,F-Kopplung ($J_{\text{Se,F}} = 9.5$ Hz) gemessen, was bedeutet, daß sich Fluor und Selen in enger räumlicher Nachbarschaft befinden müssen. Through-space Se,F-Kopplungen wurden bisher nur im Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]diselenid beobachtet ($^4J_{\text{Se,F}} = 24$ Hz, $^5J_{\text{Se,F}} = 16$ Hz) [62]. Through-space Se,F-Kopplungen in Selenophosphinyl-Verbindungen waren bis heute unbekannt.* Allerdings berichteten Nakanishi *et al.* kürzlich über sehr große Se,F-Kopplungen von 276.7 und 285.0 Hz in 8-Fluor-1-selanyl-naphthalin-Derivaten [63].

Außerdem zeigen die thiapropano-verbrückten Thiophosphinyl- und Selenophosphinyl-Verbindungen **37** und **38** größere P,F-Kopplungen als das ethano-verbrückte phosphinyl-substituierte Metaparacyclophan **39**,

* Es wurde der Chemical Abstracts "CA File" (bis Bd. 133, Stichtag 21.12.2000) nach („through space“ oder „proximate“) und („coupling“ oder „interaction“) durchsucht. Die Zahl der Treffer wurde dann durch eine Suche nach „Selenium“ oder „⁷⁷Se“ oder „Se77“ weiter eingeschränkt.

obwohl die Torsionswinkel $\Theta_{\text{P}\times\text{Ph}_2}$ ähnlich und die P,F-Abstände in **37** und **38** größer sind.

Im Gegensatz zu den Thio- und Selenophosphinyl-Verbindungen **37** bzw. **38** beobachtet man bei der Phosphinyl-Verbindung **36** eine Fluorkopplung von 2.0 Hz zu dem *ortho*-ständige Kohlenstoff des einen der beiden diastereotopen Phenylringe. Der Phenylring muß sich also in räumlicher Nähe zum Fluoratom befinden, was einen stärker negativen Torsionswinkel als für **37** und **38** bedeuten würde. Dies wird tatsächlich auch von den Kraftfeldrechnungen vorhergesagt. Ebenso wird für die entsprechende Phosphino-Verbindung **17** ein stärker negativer Torsionswinkel als in **37** und **38** berechnet, was bedeutet, daß sich der eine der Phenylringe näher am *meta*-überbrückten Cyclophanring befinden sollte. In Übereinstimmung damit wird in **17** eine Fluorkopplung von 2.4 Hz am *ortho*-Phenylkohlenstoff eines der Phenylringe beobachtet.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von through-space Spin–Spin-Kopplungen zwischen ^{31}P und ^{19}F in verschiedenen Cyclophanen. Dabei ergaben sich auch Erkenntnisse über entsprechende Spin–Spin-Wechselwirkungen zwischen ^{31}P und ^{13}C sowie zwischen ^{31}P und ^1H . Cyclophane sind für solche Aufgabenstellungen besonders geeignet, weil es auf Grund der besonderen Geometrie dieser Systeme möglich ist, die jeweiligen Kopplungspartner so anzuordnen, daß sie sich räumlich sehr nahe kommen, obwohl sie durch eine große Zahl von Bindungen voneinander getrennt sind.

Um das gestellte Ziel zu erreichen, wurde eine Vielzahl von diphenylphosphin-substituierten Meta-, Metapara- und Paracyclophanen **34**, **35**, **17** bzw. **18**, **20** bzw. **21**, **19**, **22** bzw. **23**, **24**, **25-28**, **29**, **30-32**, **33** und **5** aus den entsprechenden Brom-cyclophanen synthetisiert. Diese waren bis auf wenige Ausnahmen (**67** bzw. **68**, **82**, **73**, **74**) bislang unbekannt. Die bromsubstituierten [2.2]Cyclophane **71**, **69** bzw. **70**, **67** bzw. **68** und **64-66** wurden durch Sulfonypyrolyse erhalten.

Um den Einfluß des freien Elektronenpaares am Phosphor auf die through-space-P,F-Kopplung sichtbar zu machen, wurden auch die phosphinyl-, thiophosphinyl- und selenophosphinyl-substituierten Metaparacyclophane **36**, **39**, **37** und **38** dargestellt.

Nach Aussage der NMR-Spektren liegen die diphenylphosphino-substituierten Fluormetaparacyclophane in Lösung sowohl in der *syn*- als auch in der *anti*-Konformation vor. Von den *syn*-Konformeren dieser Verbindungen konnten Kristalle erhalten werden. Bei den Phosphor(V)-Verbindungen **36**, **37**, **38** und **39** liegt in Lösung das Gleichgewicht ausschließlich auf der Seite der *syn*-Konformation, bei der sich der Fluor-

und der Phosphorsubstituent auf derselben Seite des Cyclophans befinden. Im Kristall existieren die Phosphor(V)-Verbindungen **36**, **37** und **38** wie die entsprechende Phosphino-Verbindung nur als *syn*-Konformere.

Obwohl die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der meisten der untersuchten Verbindungen sehr kompliziert sind, häufig bedingt u. a. durch das Vorliegen von Isomeren-/Konformeren-Gemischen und zusätzlich erschwert durch die Diastereotopie der Phenylringe des Diphenylphosphinosubstituenten, konnten die Spektren aller Verbindungen eindeutig analysiert und sämtliche Signale zugeordnet werden. Hierzu wurden zweidimensionale homo- und heteronucleare Korrelationsmethoden sowie heteronucleare Doppel- und Tripelresonanzexperimente eingesetzt. Viele komplexe ^1H -NMR-Spektren wurden iterativ unter Anpassung der gesamten Bandenform analysiert. Das komplizierteste ^{13}C -NMR-Spektrum (Gemisch von **25-28**) enthält die Signale von 96 chemisch nicht äquivalenten Kohlenstoffkernen, die größten Teils noch durch ^{19}F - und/oder ^{31}P -Kopplungen aufgespalten sind. Die aus den Spektren abgeleiteten Strukturen isomerer Phane wurden bestätigt durch Vergleich der experimentellen mit den aus Inkrementrechnungen erhaltenen ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen.

Die Essenz der vorliegenden Arbeit besteht im Auffinden neuartiger, durch den Raum vermittelter Spin–Spin-Kopplungen zwischen ^{19}F und ^{31}P , deren größte einen Wert von 51.4 Hz aufweist (im pseudo-*geminal* substituierten F,P-[3.3]paracyclophan **27**), und im Nachweis der Bedeutung des freien Elektronenpaares an P(III) für diese Spin–Spin-Wechselwirkungen und ebenso für die kleineren analogen Kopplungen zwischen ^{31}P einerseits und ^{13}C oder ^1H andererseits. In den P(V)-Verbindungen, denen das freie Elektronenpaar fehlt, sind die genannten Kopplungskonstanten drastisch reduziert. Wesentlich ist weiterhin die Beobachtung, daß für die Größe der through-space-Kopplungen mit P(III)

nicht nur der räumliche Abstand der Kopplungspartner eine Rolle spielt, sondern auch die Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor bezüglich des mit ^{31}P wechselwirkenden Kerns. Das Maximum der Kopplung wird wahrscheinlich erreicht, wenn das freie Elektronenpaar in die Richtung des Kopplungspartners zeigt. Es ist allerdings schwierig, die Parameter Abstand und Orientierung zu separieren und eine quantitative Beziehung der Abhängigkeit $J = f(d, \theta)$ zu formulieren, da das vorhandene Datenmaterial hierzu noch nicht ausreicht.

Bei den untersuchten fluorsubstituierten Brom- und Diphenylphosphinocyclophanen werden ähnliche through-space F,H- und F,C-Kopplungen gefunden wie in den entsprechenden nicht weiter substituierten Fluorocyclophanen. Diese through-space-Kopplungen waren als Hilfe bei der Zuordnung der Signale des nichtfluorierten Cyclophanringes in den untersuchten Systemen nützlich.

Aus der Vielzahl der erhaltenen Daten konnte schließlich noch eine Beziehung abgeleitet werden, die die Abhängigkeit der $^3J_{\text{P,H}}$ mit dem *ortho*-Proton von der Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor beschreibt:

$$^3J_{\text{P,H}} = 4.8 + 7.9 \cos^2(0.5 \Theta_{\text{e}^-\text{-Paar}})$$

Diese Gleichung ermöglicht bei Kenntnis der Phosphorkopplung des *ortho*-ständigen Cyclophanprotons eine Abschätzung des Torsionswinkels $\Theta_{\text{e}^-\text{-Paar}}$. Außerdem kann in den Metapara- und Paracyclophanen die Phosphorkopplung über vier Bindungen mit dem *syn*-ständigen Brückenproton als Indikator für die bevorzugte Orientierung des freien Elektronenpaares dienen.

Ein Vergleich der reduzierten through-space P,F-Kopplungen ($K_{P,F}$) der untersuchten Diphenylphosphino-Cyclophane mit F-F-Kopplungen der entsprechenden Difluor-Verbindungen zeigt, daß $K_{P,F}$ ausnahmslos größer ist als $K_{F,F}$. Auch die reduzierten through-space P,C- und P,H-Kopplungen $K_{P,C}$ und $K_{P,H}$ dieser Verbindungen sind größer als $K_{F,C}$ bzw. $K_{F,H}$.

Bei der Thiophosphinyl- und der Selenophosphinyl-Verbindung **37** bzw. **38** wurden kleine through-space P,F-Kopplungen (1.2 und 1.5 Hz) gefunden. Wahrscheinlich sind an der Übertragung der Kopplungsinformation die freien Elektronenpaare am Chalkogen mit beteiligt. Im selenophosphinyl-substituierten Metaparacyclophan **38** wurde daneben eine through-space Se,F-Kopplung von 9.5 Hz beobachtet. Literaturbekannt waren bislang nur zwei, allerdings sehr große, $J_{Se,F}$ -Kopplungen in 8-Fluoro-1-selanyl-naphthalinen, bei denen die relative Bedeutung von through-space- und through-bond-Mechanismus unklar ist.

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Allgemeine Angaben

7.1.1 Spezielle Arbeitstechniken

Pyrolyse-Apparatur:

Es wurde eine Pyrolyse-Apparatur (effektive Pyrolysezone ca. 30 cm [64]) nach Staab und Haenel [65] verwendet. Das aus Quarzglas bestehende Pyrolyserohr hatte einen Innendurchmesser von 2.5 cm.

Umkristallisation:

Die Umkristallisation aus Lösungsmittelgemischen erfolgte nach der „slow-diffusion“ Methode.

7.1.2 Lösungsmittel und Chemikalien

Die technischen Lösungsmittel (Chloroform, Dichlormethan, Diethylether, Ethanol, Ethylacetat, Methanol, *n*-Pentan, Petrolether (Frak. 40-60 °C), Tetrachlormethan, Toluol, Triglyme) wurden durch Destillation gereinigt. Die wasserfreien Lösungsmittel wurden durch Destillation der technischen Lösungsmittel, Trocknung und abermalige Destillation erhalten: Tetrahydrofuran (Kalium/Benzophenon), Dichlormethan (CaH_2), Tetrachlormethan (P_4O_{10}).

[2.2]Paracyclophan (**86**), Chlordiphenylphosphin, Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Addukt, Trimethyloxoniumtetrafluoroborat, Kalium-*tert*-butoxid, Tetrafluoroborsäure (50 %ig), 1,3-Bis(chlormethyl)benzol (**53**), 1,4-Bis(chlormethyl)benzol (**60**), 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (Dibromantin), *N*-Bromsuccinimid (NBS), 2,5-Dimethylanilin (**92**), 2,6-Dimethylanilin (**93**), 3,5-Dimethylanilin (**94**) waren kommerziell erhältlich. Soweit nicht anders erwähnt, wurden diese Chemikalien ohne eine weitere Reinigung direkt für die Synthese eingesetzt. Die Aniline **92**, **93**, **94** wurden direkt vor der Reaktion destilliert.

Die Konzentration der *tert.*-Butyllithium-Lösung (*n*-Pentan) wurde nicht bestimmt. Es wurde angenommen, daß die Lösung einer frisch geöffneten Vorratsflasche die angegebene Konzentration von 1.53 M besitzt. Durch GC-Analyse eines mit H₂O zur Reaktion gebrachten Teils des Reaktionsgemisches wurde die Vollständigkeit der Lithiierung des Cyclophans überprüft.

Die Entgasung der Lösungsmittel bzw. der Reaktionslösungen wurde wie folgt durchgeführt: In drei Cyclen wurde unter heftigem Rühren ein mit Lösungsmittel gefüllter Schlenk Kolben mittels Drehschieberölpumpe evakuiert und dann mit Stickstoff begast.

7.1.3 Chromatographische Methoden

Dünnschichtchromatographie (DC):

DC-Plastikfolien Polygram Sil G/UV254, Firma Macherey-Nagel

Flash-Column-Chromatographie (FC):

Kieselgel 60 (70-230 mesh), Firma Fluka

Das Mischungsverhältnis der Laufmittel ist in Volumenteilen angegeben.

Gas-Chromatographie (GC):

Analytische Gaschromatographie wurde mit einem Dani 86.10 HT-Chromatographen mit einer OV-1- bzw. DB-1-Kapillarsäule durchgeführt.

7.1.4 Analytische Methoden

Schmelzpunktbestimmungen wurden mit dem Mel-Temp II der Firma Laboratory Devices durchgeführt. Die Meßwerte sind nicht korrigiert. Die Angabe (Lösungsmittel A / Lösungsmittel B) ohne Angabe des Mischungsverhältnisses bedeutet, daß der Feststoff beim Eindampfen der Lösung auskristallisierte.

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet (Nicolet 320 FT-IR-Spektrometer) aufgenommen. Die Bandenintensitäten wurden mit vs (very strong), s (strong), m (medium), w (weak) abgekürzt.

Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer der Firma Finnigan (Finnigan MAT 8430) gemessen. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV). Die Präzisionsmassen wurden nach der peak-matching-Methode und einer Auflösung von 10000 (10%-Tal-Definition) bestimmt. Als Referenz diente Perfluorkerosin.

Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen wurden entweder mit einem Siemens P4 mit LT-2 Tieftemperaturaufsatz oder einem STOE STADI-4 Diffraktometer vorgenommen. Es wurde Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm verwendet. Die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 [66] wurden zur Strukturlösung bzw. -verfeinerung benutzt.

7.1.5 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit Geräten der Firma Bruker gemessen: AC 200 [^{19}F (188.31 MHz), ^{31}P (81.02 MHz)], AM 400 [^1H (400.13 MHz), ^{13}C (100.61 MHz)], AVANCE DPX 200 [^{19}F (188.31 MHz), ^{31}P (81.01 MHz), ^{77}Se (38.17 MHz)], AVANCE DRX 400 [^1H (400.13 MHz), ^{13}C (100.61 MHz), ^{19}F (376.50 MHz), ^{31}P (161.98 MHz)], DMX 600 [^1H (600.13 MHz), ^{13}C (150.90 MHz)].

Die Messungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur. Die Protonenspektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in CDCl_3 mit ca. 0.05 % TMS als internem Standard, $\delta(\text{TMS}) = 0$, gemessen. Bei den Lösungsmitteln Benzol- d_6 (7.15) und D_2O (4.80) wurde auf den in Klammern gesetzten δ -Wert der Restprotonen referenziert.

Die ^{13}C -Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, ebenfalls in CDCl_3 aufgenommen. Hier wurde auf das Lösungsmittelsignal $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.05$ referenziert. Bei Proben in D_2O wurde virtuelles internes 1,4-Dioxan [$\delta(\text{Dioxan, virt. int.}) = 67.40$] als Referenz gewählt.

Bei den ^{19}F - und ^{31}P -Spektren wurden CDCl_3 , CD_2Cl_2 , Tetrahydrofuran- d_8 , 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 , DMSO- d_6 , Methanol- d_4 , Aceton- d_6 und Benzol- d_6 als Lösungsmittel verwendet. Die Referenzierung erfolgte auf virtuelles, internes Trichlorfluormethan [$\delta(\text{CCl}_3\text{F}, \text{virt. int.}) = 0$] bzw. auf Phosphorsäure (85 %) [$\delta(\text{H}_3\text{PO}_4, \text{virt. ext.}) = 0$]. Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Messung in CDCl_3 . Die ^{77}Se -Spektren wurden in CDCl_3 aufgenommen und auf virtuelles, externes Dimethylselenid [$\delta(\text{Me}_2\text{Se}) = 0$] referenziert.

Ein virtueller Standard bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Referenzierung der Probe mit Hilfe der Absolutfrequenz einer Standardsubstanz in einem bestimmten Lösungsmittel erfolgte und die Probe selbst keine Referenzsubstanz enthielt.

Die Proben der phosphorhaltigen Substanzen wurden, um eine bessere Auflösung zu erzielen, mit der freeze-pump-thaw-Technik in fünf Cyclen bei einem Druck von $4 \cdot 10^{-3}$ mbar entgast und abgeschmolzen. Die Proben für die Hoch- und Tieftemperaturmessungen wurden ebenfalls nach diesem Verfahren entgast. Die Temperaturen wurden mit Methanol oder mit Ethylenglycol nach [67] kalibriert.

Die Spinmultiplizitäten der Protonenresonanzen wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multiplett) abgekürzt. Im Vergleich breite Signale wurden mit „br.“ gekennzeichnet.

Die ^{13}C -Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen. Die angegebenen Multiplizitäten beziehen sich auf $^1J_{\text{C,H}}$ und wurden aus DEPT-Experimenten abgeleitet. Signalaufspaltungen durch ^{19}F oder ^{31}P sind bei der Angabe der Multiplizität der ^{13}C -Signale nicht berücksichtigt.

Die ^{19}F - und ^{31}P -Spektren wurden ebenfalls protonenbreitbandentkoppelt aufgenommen. Hier ist in der Angabe der Multiplizität die Kopplung mit anderen Heterokernen berücksichtigt.

Die Signalzuordnung und Analyse der Spin-Spin-Kopplungen erfolgte mit verschiedenen Meßtechniken wie DEPT [68], APT [69], phosphor-entkoppelten ^{13}C - und ^1H -Spektren, Protonen-Homoentkopplung und

NOE-Differenzspektren. Die NOE-Experimente wurden entweder mit einer Einstrahlfrequenz für jedes zu sättigende Signal durchgeführt [70] oder es wurde bei breiteren Multipletts cyclisch alternierend in jede Linie des Multipletts nacheinander eingestrahlt [71]. Die Entkopplerleistung betrug 40 db von nominal 0.2 Watt. Die APT-Experimente wurden mit einer Wartezeit für die Detektion der quartären C-Atome von 3.125 ms (optimiert auf $^1J_{C,H} = 160$ Hz) durchgeführt.

Zur weiteren Signalzuordnung wurden zweidimensionale Experimente wie homonukleare Verschiebungskorrelationen für Protonen (H,H-COSY, Long-range-COSY [72]) und heteronukleare Verschiebungskorrelationen (C,H-HETCOR [73], C,H-COLOC [74], H,C-HSQC [75], H,C-HMQC [76], H,C-HMBC [77, 78], F,H-HETCOR [79]) durchgeführt. Die digitale Auflösung der 2D-Experimente wurde so gewählt, daß Kreuzpeaks von Kernen ähnlicher chemischer Verschiebung unterschieden werden konnten. Die H,H-COSY-Spektren wurden entweder mit gepulsten Feldgradienten [80, 81] (AVANCE DRX 400) mit einer Relaxationswartezeit von 1.49 s oder ohne Gradienten [82] (AM 400) mit einer Relaxationswartezeit von 0.4 s aufgenommen. Die Long-range-COSY-Spektren wurden mit einer Wartezeit von 80 ms zur Betonung der kleinen Kopplungen gemessen. Die C,H-HETCOR-Spektren wurden mit Unterdrückung der H,H-Kopplungen in F1-Richtung aufgenommen [83, 84]. Hier wurden Relaxationswartezeiten von 0.4 s, Polarisationstransferwartezeiten von 3.45 und 3.23 ms und Refokussierungswartezeiten von 2.30 und 3.23 ms gewählt (zur Optimierung auf $J = 145$ Hz für CH/CH₂/CH₃ bzw. auf 155 Hz für CH-Einheiten). Bei den C,H-COLOC-Spektren betrugen die Relaxationswartezeit 0.8 s und die Polarisations- und Refokussierungswartezeiten 30 bzw. 37.5 ms.

Die H,C-HSQC-Experimente wurden phasenempfindlich mit einer Relaxationswartezeit von 2.00 s und einer Wartezeit für die Antiphasen-Magnetisierung [$1/4J(C,H)$] von 1.725 ms gemessen. Die H,C-HMQC-Spektren wurden ebenfalls phasenempfindlich aufgenommen. Hier war die Relaxationswartezeit 2.00 s und die Wartezeit für die Ausbildung der

Antiphasen-Magnetisierung [$1/2J(C,H)$] 3.45 ms. Die nicht phasenempfindlichen H,C-HMBC-Spektren wurden mit einer Wartezeit für die Unterdrückung von $^1J(C,H)$ von 3.45 ms und einer Wartezeit für die Betonung von $^3J(C,H)$ von 65 ms gemessen.

Die F,H-HETCOR-Spektren (Aufnahme mit CPD-Entkopplung in F2-Richtung, aber ohne Unterdrückung von $J_{H,H}$ in F1-Dimension) wurden mit einer Relaxationswartezeit von 1.0 s und Polarisations- und Refokussierungswartezeiten von 58.8 bzw. 39.2 ms aufgenommen (Optimierung auf $J_{F,H} = 8.5$ Hz), um Fluor-Kopplungen zu den *ortho*- und *meta*-ständigen Protonen zu beobachten.

Die Mischzeit des phasenempfindlichen NOESY-Experiments [85] betrug 2.00 s mit einer zufälligen Variation von 10 %.

Im Vergleich weniger intensive Kreuzpeaks sind mit w (weak) gekennzeichnet. Hier wurden die entsprechenden Kreuzpeaks mit dem Programm 2D WIN-NMR (Version 6.1), Firma Bruker, integriert und verglichen.

Um Kopplungskonstanten exakt zu bestimmen, wurden die jeweiligen Spektren mit einer digitalen Auflösung aufgenommen, die in der Regel besser war als 0.1 Hz/Pt. Mehrmaliges Zero-filling und Gauss-Multiplikation wurden zur Verbesserung der Auflösung durchgeführt. Die Angabe „ $J \geq [\text{Zahl}]$ Hz“ bedeutet, daß das Signal eine Aufspaltung zeigt, die aber nicht bis zur halben Höhe des Signals aufgelöst ist. Die Angabe der Halbwertsbreite (LW) kann etwa als oberes Maß der Größe einer nichtaufgelösten Kopplung aufgefaßt werden.

Die Datenaquisition und -prozessierung erfolgte mit der Spektrometersoftware DISR91 (AC 200, AM 400) und XWIN-NMR, Version 2.6 (DPX 200, DRX 400). Daneben wurden zum Prozessieren der Daten auch WIN-NMR 1D (Version 6.0) und 2D (Version 6.1) der Firma Bruker benutzt. Bei 1D WIN-NMR wurde stets auf die Interpolation der Peakmaxima geachtet. Die Spektren wurden mit WIN-DAISY (Version 4.0), Firma Bruker, simuliert bzw. iterativ analysiert. Die Qualität einer iterativen Intensitätsanalyse wird hier durch den R-Faktor angegeben. Er gibt die

Abweichung zwischen dem experimentellen und dem simulierten Spektrum in Prozent an. Die Spektren der variablen Temperatur-experimente wurden mit WIN-DYNA (Version 1.0), Firma Bruker, simuliert.

7.2 Synthese

7.2.1 Synthese von 2-Brom-1,4-dimethylbenzol (95)

Die farblose Flüssigkeit **95** wurde nach [86] in 58 %iger Ausbeute ([86]: 54 %) hergestellt.

Sdp. 108 °C/10 mbar ([86]: 107-110 °C/53mbar)

400.13 MHz, ^1H -NMR: δ = 7.35 (br. s, 1H, 3-H), 7.09 (d, $J_{5\text{-H},6\text{-H}}$ = 7.7 Hz, 1H, 6-H), 6.99 (br. d, 1H, 5-H), 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.28 (s, 3H, CH_3)

^{13}C -NMR (100.61 MHz): δ = 137.23 (s), 134.60 (s), 132.78 (d), 130.52 (d), 128.04 (d), 124.67 (s, C-2), 22.37 (q, CH_3), 20.57 (q, CH_3)

NMR-Spektren: no131/2/3f.103 (AM400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT)

7.2.2 Synthese von 1-Brom-3,5-dimethylbenzol (96)

Die farblose Flüssigkeit **96** wurde nach [39] in 25 %iger Ausbeute hergestellt.

^1H -NMR (400.13 MHz): δ = 7.12 (br. s, 2H, 4-H), 6.89 (br. s, 1H, 2-H), 2.27 (s, 6H, CH_3)

^{13}C -NMR (100.61 MHz): δ = 139.86 (s, 2C, C-1), 129.08 (d, 2C, C-4), 128.66 (d, C-2), 122.09 (s, C-5), 21.05 (q, 2C, CH_3)

NMR-Spektren: rit55343/1/2/3 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT).

7.2.3 Synthese von 2-Fluor-1,3-dimethylbenzol (97)

Die farblose Flüssigkeit wurde nach [87] in 60 %iger Ausbeute ([87]: 40 %) hergestellt.

Sdp. 121 °C/514 mbar ([87]: 85 °C/153 mbar)

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Daten stimmen mit denen aus [50] überein.

NMR-Spektren: ma231/2/3f.106 (AM400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}$), f0358rit.001 (AC200: ^{19}F).

7.2.4 Synthese von 2-Fluor-1,4-dimethylbenzol (**98**)

Die farblose Flüssigkeit wurde nach [50] in 35 %iger Ausbeute hergestellt.
Sdp. 101 °C/219 mbar ([88]: 145-147 °C)

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Daten stimmen mit denen aus [50] überein.

NMR-Spektren: ma261/2/3f.103 (AM400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}$), f0395rit.001 (AC200: ^{19}F).

7.2.5 Synthese der Benzylbromide **55**, **59**, **57** und **54**

Die Benzylbromide wurden nach den Literaturvorschriften hergestellt: **55** [41], **59** und **57** [50], **54** [39]. Bei der Synthese von **55**, **57** und **54** wurde für die Bromierung Dibromantin statt NBS verwendet.

2-Brom-1,4-bis(brommethyl)benzol (**55**)

Schmp. 84-85 °C (EtOH) ([41]: 87-90 °C)

^1H -NMR (400.13 MHz): δ = 7.60 (d, $J_{3\text{-H},5\text{-H}}$ = 1.8 Hz, 1H, 3-H), 7.42 (d, $J_{5\text{-H},6\text{-H}}$ = 7.9 Hz, 1H, 6-H), 7.31 (dd, 1H, 5-H), 4.57 (s, 2H, 1- CH_2), 4.40 (s, 2H, 4- CH_2)

^{13}C -NMR (100.61 MHz): δ = 139.93 (s, C-4), 137.11 (s, C-1), 133.69 (d, C-3), 131.50 (d, C-6), 128.57 (d, C-5), 124.49 (s, C-2), 32.73 (t, 1- CH_2), 31.35 (t, 4- CH_2)

Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines HMQC- und eines HMBC-Spektrums.

NMR-Spektren: rit56162_ne/1/2/3/4/5 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}/\text{HMQC}/\text{HMBC}$).

1,3-Bis(brommethyl)-2-fluorbenzol (**59**)

Schmp. 85-87 °C (EtOH) ([40]: 82-83 °C)

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Daten stimmen mit denen aus [33] überein.
NMR-Spektren: ma251/2/3f.103 (AM400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}$), f0371rit.001 (AC200: ^{19}F).

1,4-Bis(brommethyl-2-fluorbenzol (57)

Schmp. 101 °C (EtOH) ([32]: 101-102 °C)

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Daten stimmen mit denen aus [32] überein.
NMR-Spektren: ap031/2/3f.117 (AM400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}$), f0531rit.001 (AC200: ^{19}F).

1-Brom-3,5-bis(brommethyl)benzol (54)

Schmp. 95 °C (EtOH) ([39]: 97-99 °C)

Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit denen aus [39] überein.

^{13}C -NMR (100.61 MHz): δ = 140.28 (s, 2C, C-3), 131.96 (d, 2C, C-2), 128.27 (d, C-4), 122.69 (s, C-1), 31.47 (t, 2C, CH_2)
NMR-Spektren: rit55344/1/2/3 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}$).

7.2.6 Synthese der Isothiouroniumsalze 61, 63 und 62

Die Isothiouroniumsalze **63** und **62** wurden nach [50] hergestellt.

(4-Isothiouroniomethyl-phenyl)-methyl-isothiouroniumdichlorid (63)

Schmp. 258 °C (Zers.)

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten stimmen mit denen aus [50] überein.
NMR-Spektren: rit55341/1/2/3 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}$).

(2-Fluor-3-isothiouroniomethyl-phenyl)-methyl-isothiouroniumdibromid (62)

Schmp. 235 °C (Zers.)

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten stimmen mit denen aus [50] überein.

^{19}F -NMR (188.31 MHz, D_2O): δ = -120.39

NMR-Spektren: ap071/2/3f.104 (AM400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}$), f0574rit.001 (AC200: ^{19}F).

(2-Brom-4-isothiouroniomethyl-phenyl)-methyl-isothiuroniumdibromid (**61**)

4.38 g (12.8 mmol) 2-Brom-1,4-bis(brommethyl)benzol (**55**) wurden in 100 ml EtOH gelöst, mit 2.00 g (26.3 mmol) Thioharnstoff versetzt und 3 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wurde bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit wenig *n*-Pentan gewaschen. Es wurden 6.20 g (12.5 mmol, 98 %) des farblosen Feststoffs **61** erhalten.

Schmp. 242 °C (Zers.)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3074 (vs), 3064 (vs), 1655 (vs), 1619 (m), 1431 (m), 1403 (w), 688 (m)

¹H-NMR (400.13 MHz, D₂O): δ = 7.81 (d, $J_{3-H,5-H}$ = 1.8 Hz, 1H, 3-H), 7.56 (d, $J_{5-H,6-H}$ = 7.9 Hz, 1H, 6-H), 7.48 (dd, 1H, 5-H), 4.55 (s, 2H, 1-CH₂), 4.42 (s, 2H, 4-CH₂)

¹³C-NMR (100.61 MHz, D₂O): δ = 170.92 [s, 1-SC(NH₂)₂], 170.70 [s, 4-SC(NH₂)₂], 137.48 (s, C-4), 134.18 (d, C-3), 134.14 (s, C-1), 132.16 (d, C-6), 129.29 (d, C-5), 125.06 (s, C-2), 36.58 (t, 1-CH₂), 34.72 (t, 4-CH₂)

Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines HMQC- und eines HMBC-Spektrums.

NMR-Spektren: ma091/2/3f.101 (AM400: ¹H/¹³C/DEPT), rit56512_ne/3/4 (DRX400: HMQC/HMBC).

C₁₀H₁₅Br₃N₄S₂ (495.09):

Ber.	C 24.26	H 3.05	N 11.32	S 12.95	Br 48.42
Gef.	C 24.25	H 3.07	N 11.07	S 12.91	

7.2.7 Synthese der Benzylthiole **56**, **52** und **58**

Die Benzylthiole **52** [89] und **58** [43] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

[4-(Mercaptomethyl)-phenyl]methanthiol (**52**)

Schmp. 43 °C ([42]: 46-47 °C)

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten stimmen mit denen aus [33] überein.

NMR-Spektren: rit55345/1/2/3 (DRX400: ¹H/¹³C/DEPT).

[2-Fluor-3-(mercaptomethyl)-phenyl]methanthiol (58)

farbloses Öl [43]

Die NMR-Daten stimmen mit denen aus [43] (^1H , ^{13}C) und [33] (^{19}F) überein.

NMR-Spektren: ap031/2/3f.116 (AM400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}$), f0529rit.001 (AC200: ^{19}F).

[2-Brom-4-(mercaptomethyl)-phenyl]methanthiol (56)

Zu einer entgasten Lösung von 28.8 g (720.0 mmol) NaOH in 1000 ml H_2O wurden 64.50 g (130.3 mmol) Isothiouroniumsalz **61** gegeben und 3 h in N_2 -Atmosphäre unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurden unlösliche Bestandteile abfiltriert, und das Filtrat wurde mit konz. Schwefelsäure auf pH 5-6 eingestellt. Nach dreimaligem Ausschütteln mit CH_2Cl_2 wurde die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es wurden 31.92 g (128.1 mmol, 98 %) des farblosen, stark übelriechenden Feststoffs **56** erhalten.

Schmp. 39-42 °C

IR (Film), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2936 (w), 2561 (w), 1603 (s), 1561 (m), 1488 (vs), 1429 (s), 1396 (s), 1250 (s), 1040 (vs), 879 (m), 835 (s)

^1H -NMR (400.13 MHz): δ = 7.52 (d, $J_{3\text{-H},5\text{-H}}$ = 1.7 Hz, 1H, 3-H), 7.31 (d, $J_{5\text{-H},6\text{-H}}$ = 7.9 Hz, 1H, 6-H), 7.23 (dd, 1H, 5-H), 3.80 (d, $J_{1\text{-CH}_2,\text{SH}}$ = 8.1 Hz, 2H, 1- CH_2), 3.68 (d, $J_{4\text{-CH}_2,\text{SH}}$ = 7.7 Hz, 2H, 4- CH_2), 1.98 (t, 1H, 1-SH), 1.77 (t, 1H, 4-SH)

^{13}C -NMR (100.61 MHz): δ = 141.99 (s, C-4), 139.28 (s, C-1), 132.57 (d, C-3), 130.15 (d, C-6), 127.67 (d, C-5), 123.58 (s, C-2), 29.22 (t, 1- CH_2), 28.00 (t, 4- CH_2)

Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines C,H-HETCOR- und eines COLOC-Spektrums.

NMR-Spektren: ma091/2/3f.102 (AM400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}$), dc231/2106.ser (AM400: CHC/COL).

MS (EI), m/z [%]: 250 ($M^+ {}^{81}\text{Br}$, 67), 248 ($M^+ {}^{79}\text{Br}$, 60), 217 (99), 215 (100), 184 (30), 182 (30), 136 (15), 135 (16)

$\text{C}_8\text{H}_9\text{BrS}_2$ (249.19):

Ber. C 38.56 H 3.64 S 25.73 Br 32.07

Gef. C 38.53 H 3.64 S 25.87

7.2.8 Synthese der Dithia[3.3]cyclophane **42**, **43-46**, **47**, **48**, **51** und **49** bzw. **50**

Die Synthese der Dithia[3.3]cyclophane wird am Beispiel von *syn*-6-Brom-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (**51**) beschrieben.

4.73 g (25.1 mmol) Dithiol **58** und 8.61 g (25.1 mmol) des Dibromids **54** wurden in 2 l entgasten Toluol gelöst. Unter N_2 -Atmosphäre wurde diese Lösung innerhalb von 14 h zu einer siedenden entgasten Lösung von 5.6 g (0.1 mol) KOH in 1 l EtOH getropft. Nach der Zugabe wurde noch 1 h weitergerührt und das Reaktionsgemisch im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 und H_2O versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und einmal mit H_2O gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels FC (SiO_2 , PE/ CH_2Cl_2 , 1:1) gereinigt. Es wurden 4.26 g (11.5 mmol, 46 %) des farblosen Feststoffs **51** erhalten.

eingesetzte Stoffmengen	Zugabe	Reinigung	Produkt und Ausbeute
5.22 g (20.9 mmol) 56 5.90 (20.9 mmol) 57 2 l Toluol 5.60 g (100.0 mmol) KOH 1 l EtOH	25 h	A	3.85 g (10.4 mmol, 50 %) 43-46 als 5:8:4:6 Gemisch
7.93 g (31.8 mmol) 56 8.98 g (31.8 mmol) 59 2 l Toluol 5.60 g (100.0 mmol) KOH 1 l EtOH	23 h	analog 51	7.10 g (19.2 mmol, 60 %) 47 u. 48 ; in Lösung als 2:3 Gemisch
7.93 g (31.8 mmol) 56 5.57 g (31.8 mmol) 53 2 l Toluol 5.60 g (100.0 mmol) KOH 1 l EtOH	14 h	analog 51 , FC (PE/CH ₂ Cl ₂ , 2:1)	6.08 g (17.3 mmol, 54 %) 49 u. 50
3.00 g (17.6 mmol) 52 6.04 g (17.6 mmol) 55 1.8 l Toluol 5.60 g (100.0 mmol) KOH 1 l EtOH	18 h	B	2.81 g (8.0 mmol, 45 %) 42

Methode A: Das Rohprodukt wurde auf Kieselgel präadsorbiert und mit PE/CH₂Cl₂ (1:2) extrahiert, anschließend wurde aus CHCl₃ umkristallisiert.

Methode B: Das Rohprodukt wurde auf Kieselgel präadsorbiert und mit PE/CH₂Cl₂ (1:1) extrahiert. Anschließend wurde sublimiert (160 °C/ 0.33 mbar) und aus CHCl₃ umkristallisiert.

syn-6-Brom-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (51)Schmp. 164 °C (PE/CH₂Cl₂)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3061 (w), 3033 (w), 3017 (w), 2944 (w), 2908 (m), 1601 (w), 1571 (s), 1462 (vs), 1438 (s), 1421 (m), 1257 (s), 1228 (s), 1198 (m), 1171 (s), 1063 (m), 893 (m), 863 (vs), 819 (vs), 793 (m), 745 (vs), 705 (m), 662 (m), 566 (s), 504 (w)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.3.1 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 372 (9), 371 (20), 370 (M⁺ ⁸¹Br, 100), 369 (17), 368 (M⁺ ⁷⁹Br, 96), 289 (22), 217 (8), 216 (9), 215 (14), 214 (10), 213 (6), 186 (25), 185 (46), 184 (38), 183 (17), 155 (50), 154 (31), 153 (26), 152 (7), 135 (22), 134 (22), 124 (13), 123 (69), 122 (30), 121 (16)

C₁₆H₁₄BrFS₂ (369.31):

Ber.	C 52.04	H 3.82	S 17.36	Br 21.64	F 5.14
Gef.	C 51.94	H 3.77	S 17.39		

5-Brom-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (43)-(46), X = 14, 15, 17, 18Schmp. 141-146 °C (CHCl₃)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3040 (w), 2952 (m), 2924 (m), 2855 (w), 1621 (w), 1577 (w), 1503 (m), 1485 (m), 1428 (vs), 1261 (s), 1093 (m), 1038 (s), 956 (s), 873 (s), 844 (m), 818 (s)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.2.2 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 372 (10), 371 (18), 370 (M⁺ ⁸¹Br, 100), 369 (17), 368 (M⁺ ⁷⁹Br, 95), 289 (38), 247 (10), 245 (9), 186 (17), 185 (44), 183 (30), 123 (66), 109 (28)

C₁₆H₁₄BrFS₂ (369.31):

Ber.	C 52.04	H 3.82	S 17.36	Br 21.64	F 5.14
Gef.	C 52.19	H 3.84	S 17.58		

X-Brom-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (47) bzw. (48), X = 15, 17Schmp. 164 °C (PE/CH₂Cl₂)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3039 (w), 2960 sh (m), 2923 (m), 2911 (w), 1585 (w), 1473 (w), 1456 (vs), 1429 (s), 1413 (s), 1396 (s), 1251 (m), 1240 (m), 1189 (m), 1160 (m), 1149 (m), 1067 (m), 1040 (s), 908 (w), 877 (w), 844 (s), 819 (m), 783 (vs), 740 (vs), 693 (w), 674 (w), 572 (w), 495 (w), 445 (w)
NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.1.1 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 372 (7), 371 (15), 370 ($M^{\oplus} {}^{81}\text{Br}$, 80), 369 (14), 368 ($M^{\oplus} {}^{79}\text{Br}$, 71), 291 (12), 290 (30), 289 (100), 185 (36), 183 (28), 153 (32), 123 (52), 109 (24)

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrFS}_2$ (369.31):

Ber.	C 52.04	H 3.82	S 17.36	Br 21.64	F 5.14
Gef.	C 52.07	H 3.82	S 17.45		

X-Brom-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**49**) bzw. (**50**), X = 15, 17

Schmp. 182 °C (PE/ CH_2Cl_2)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3043 (w), 3022 (w), 2894 (m), 1602 (m), 1586 (m), 1562 (w), 1485 (s), 1441 (m), 1430 (s), 1396 (s), 1222 (m), 1211 (m), 1197 (m), 1172 (m), 1166 (w), 1150 (m), 1083 (m), 1039 (s), 919 (w), 901 (w), 888 (m), 879 (m), 840 (m), 792 (s), 718 (vs), 703 (m), 667 (m), 581 (m), 443 (m), 427 (w)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.1.2 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 354 (10), 353 (19), 352 ($M^{\oplus} {}^{81}\text{Br}$, 100), 351 (10), 350 ($M^{\oplus} {}^{79}\text{Br}$, 95), 272 (11), 271 (52), 237 (16), 217 (18), 215 (21), 185 (24), 184 (13), 183 (25), 167 (16), 137 (14), 136 (30), 135 (53), 134 (19)

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrS}_2$ (351.32):

Ber.	C 54.70	H 4.30	S 18.25	Br 22.74
Gef.	C 54.70	H 4.30	S 18.04	

5-Brom-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**42**)

Sublimation bei 160 °C/0.33 mbar

Schmp. 204-205 °C (CHCl_3)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3044 (w), 2952 (m), 2915 (m), 1560 (m), 1510 (m), 1487 (s), 1422 (vs), 1410 sh (vs), 1387 sh (s), 1230 (m), 1192 (m), 1040 (s), 903 (m), 881 (s), 849 (vs), 817 (vs), 763 (m), 724 (vs), 647 (s), 552 (vs)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.2.1 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 354 (12), 353 (19), 352 ($M^{\oplus} {}^{81}\text{Br}$, 100), 351 (18), 350 ($M^{\oplus} {}^{79}\text{Br}$, 92), 271 (20), 185 (14), 184 (12), 183 (15), 167 (24), 136 (13), 135 (17), 105 (50), 104 (12), 91 (19)

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrS}_2$ (351.32):

Ber.	C 54.70	H 4.30	S 18.25	Br 22.74
Gef.	C 54.66	H 4.30	S 18.51	

7.2.9 Synthese der Disulfone 99-102, 103, 104, 105 und 106 bzw. 107

Die Synthese der Disulfone wird am Beispiel von 5-Brom-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan- S,S,S',S' -tetraoxid (**99**)-(102), $X = 14, 15, 17, 18$ geschildert.

Zu 2.56 g (6.9 mmol) des Dithiaisomerengemisches **43-46** wurden 180 ml Eisessig und 49 ml (0.55 mol) Wasserstoffperoxid (35 %) gegeben. Dann wurde 1.5 d bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und mit 8 ml Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 2.61 g (6.0 mmol, 87 %) des Sulfongemisches **99-102** als farbloser Feststoff erhalten.

eingesetzte Stoffmengen	Reaktionszeit	Produkt	Ausbeute
3.00 g (8.1 mmol) 47, 48 200 ml Eisessig 57 ml (0.65 mol) H ₂ O ₂ -Lsg.	4 d	103, 104 (unbek. Verhältnis)	3.36 g (7.8 mmol, 96 %)
3.16 g (9.0 mmol) 49 220 ml Eisessig 63 ml (0.71 mol) H ₂ O ₂ -Lsg.	4 d	105, 107 (unbek. Verhältnis)	3.06 g (7.4 mmol, 82 %)
2.06 g (5.6 mmol) 51 140 ml Eisessig 39 ml (0.44 mol) H ₂ O ₂ -Lsg.	4d	106	2.16 g (5.0 mmol, 89 %)

5-Brom-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan-*S,S,S',S'*-tetraoxid (**99**)-
(**102**), X = 14, 15, 17, 18

Schmp. >300 °C (Zers.)

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgen.

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3066 (w), 2920 (w), 2902 (w), 1625 (m), 1509 (w), 1434 (m), 1411 (w), 1319 (vs), 1275 (s), 1210 (m), 1116 (vs), 1044 (m), 896 (s), 597 (m), 547 (s), 524 (m)

MS (EI), m/z [%]: 434 (M[⊕] ⁸¹Br, 5), 432 (M[⊕] ⁷⁹Br, 4), 306 (33), 304 (32), 184 (54), 182 (62), 122 (100), 103 (34)

C₁₆H₁₄BrFO₄S₂ (433.31):

Ber. C 44.35 H 3.26 S 14.80 Br 18.44 F 4.38 O 14.77

Gef. C 44.71 H 3.21 S 14.78

X-Brom-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan-*S,S,S',S'*-
tetraoxid (**103**) bzw. (**104**), X = 15, 17

Schmp. 373 °C (Zers.)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3000 (w), 2981 sh (w), 2929 (m), 1494 (w), 1471 (s), 1413 (m), 1399 (m), 1318 (vs), 1297 sh (s), 1270 (s), 1205 (m), 1171 (m), 1115 (vs), 1078 (w), 869 (m), 754 (m), 550 (m), 527 (s), 512 (m), 458 (s)

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgen.

MS (EI), m/z [%]: 434 ($M^{\oplus} {}^{81}\text{Br}$, 2), 432 ($M^{\oplus} {}^{79}\text{Br}$, 2), 306 (43), 304 (39), 226 (15), 225 (76), 205 (20), 152 (23), 122 (100)

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrFO}_4\text{S}_2$ (433.31)

Ber. C 44.35 H 3.26 S 14.80 Br 18.44 F 4.38 O 14.77

Gef. C 43.97 H 3.21 S 14.75

X-Brom-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan-*S,S,S',S'*-tetraoxid (**105**) bzw. (**107**), X = 15, 17)

Schmp. 359 °C (Zers.)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2998 (w), 2993 (w), 2963 (w), 2925 (w), 1491 (w), 1417 (m), 1408 (m), 1398 (m), 1315 (vs), 1297 (s), 1267 (m), 1205 (m), 1172 (m), 1113 (vs), 1045 (w), 912 (m), 856 (m), 703 (m), 530 (s), 502 (m), 460 (s), 420 (s)

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgen.

MS (EI), m/z [%]: 416 ($M^{\oplus} {}^{81}\text{Br}$, 2), 414 ($M^{\oplus} {}^{79}\text{Br}$, 2), 288 (17), 286 (18), 208 (17), 207 (100), 206 (30), 192 (11), 184 (12), 182 (12), 179 (13), 104 (77)

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrO}_4\text{S}_2$ (415.31):

Ber. C 46.27 H 3.64 S 15.44 Br 19.24 O 15.41

Gef. C 46.17 H 3.56 S 14.97

syn-6-Brom-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-*S,S,S',S'*-tetraoxid (**106**)

Schmp. 362 °C (Zers.)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2969 (w), 2925 (w), 2913 (w), 1606 (w), 1571 (w), 1475 (m), 1450 (w), 1320 (vs), 1306 (s), 1279 (s), 1182 (s), 1118 (vs), 1042 (m), 884 (s), 867 (w), 747 (w), 701 (m), 623 (w), 544 (w), 527 (w), 481 (m), 440 (s)

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgen.

MS (EI), m/z [%]: 434 ($M^{\oplus} {}^{81}\text{Br}$, 19), 432 ($M^{\oplus} {}^{79}\text{Br}$, 17), 418 (11), 416 (10), 306 (8), 304 (11), 287 (15), 286 (85), 285 (16), 284 (88), 226 (17), 225 (99), 223 (32), 206 (21), 205 (100), 204 (35), 203 (35), 184 (21), 123 (24), 122 (56), 121 (24)

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrFO}_4\text{S}_2$ (433.31):

Ber. C 44.35 H 3.26 S 14.80 Br 18.44 F 4.38 O 14.77

Gef. C 44.58 H 3.08 S 14.34

7.2.10 Synthese der [2.2]Cyclophane 64, 65, 66, 67, 69, 70 und 71 durch Sulfonpyrolyse

Die Synthese der [2.2]Cyclophane durch Sulfonpyrolyse wird exemplarisch am Beispiel von 4-Brom-X-fluor[2.2]paracyclophan **(64)-(66)**, $X = 12, 13, 16$ gezeigt.

2556 mg (5.90 mmol) Bissulfon-Gemisch wurde in einer Pyrolyseapparatur (Kap. 7.1.1) in drei Portionen (1077 mg + 1065 mg + 414 mg) umgesetzt. Das Sulfongemisch wurde in der Verdampfungszone vorgelegt und die Apparatur mit Hilfe einer Drehschieberölpumpe evakuiert ($p = 4 \cdot 10^{-3}$ mbar). Durch eine Kapillare auf der Seite der Verdampfungszone wurde Stickstoff eingeleitet bis der Druck von 0.1 mbar erreicht wurde. Der Pyrolyseofen wurde auf 450 °C geheizt und die Verdampfungszone schnell auf 260 °C erhitzt. Nach 2 h wurde die Temperatur des Verdampfungssofens auf 280 °C, nach einer weiteren Stunde auf 300 °C und nach 2 h schließlich auf 320 °C gebracht. Nach 1 h wurde die Apparatur mit Stickstoff belüftet und der Ofen über Nacht abgekühlt. Das Pyrolysat

wurde in einer Kühlfalle (fl. N₂) aufgefangen. Es konnten 161 mg (0.37 mmol) nicht umgesetztes Sulfongemisch zurückgewonnen werden. FC (SiO₂, PE/CH₂Cl₂, 4:1) ergab 466 mg (1.53 mmol, 28 %; bezogen auf Umsatz) des farblosen Feststoffgemisches der drei Isomere **64**, **65** und **66** im Verhältnis (¹H- u. ¹⁹F-NMR) von 2:5:2.

eingesetzte Stoffmengen	T	Reinigung	Produkt und Ausbeute
2025 mg (4.9 mmol) 105 , 107 (in zwei Portionen)	550 °C 260-320 °C	FC (PE/CH ₂ Cl ₂ , 2:1)	1004 mg (3.5 mmol, 72 %) 67 und 68 ; in Lösung als 9:1 Gemisch
2781 mg (6.4 mmol) 103 , 104 (in drei Portionen)	550 °C 260-320 °C	FC (PE)	1321 mg (4.3 mmol, 80 %*) 69 und 70 ; in Lösung als 3:2 Gemisch
1821 mg (4.2 mmol) 106 (in zwei Portionen)	550 °C 260-320 °C	FC (PE/CH ₂ Cl ₂ , 2:1)	516 mg (1.7 mmol, 47 %*) 71

4-Brom-X-fluor[2.2]paracyclophan (**64**)-(66), X = 12, 13, 16

Smp: 154 °C (PE)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3042 (w), 2935 (vs), 2856 (m), 1608 (m), 1585 (m), 1564 (s), 1540 (w), 1495 (s), 1477 (s), 1434 (m), 1416 (vs), 1390 (s), 1249 (vs), 1200 (w), 1187 (w), 1122 (m), 1093 (s), 1033 (vs), 974 (m), 933 (w), 902 (m), 888 (s), 871 (s), 859 (s), 832 (m), 804 (w), 742 (w), 709 (vs), 657 (s), 554 (m), 516 (m), 473 (w)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.2.3 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 306 (M⁺ ⁸¹Br, 44), 304 (M⁺ ⁷⁹Br, 50), 205 (17), 184 (64), 182 (73), 122 (100)

* Ausbeute bezogen auf den Reaktionsumsatz.

C₁₆H₁₄BrF (305.19):

Ber. C 62.97 H 4.62 Br 26.18 F 6.23

Gef. C 62.72 H 4.55

X-Brom[2.2]metaparacyclophan **(67)** bzw. **(68)**, X = 13, 15

Schmp. 63-64 °C (PE/CH₂Cl₂) ([45]: 65.5-67.2 °C)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3052 (w), 3016 (w), 2942 (m), 2924 (s), 2853 (m), 1586 (m), 1581 (m), 1541 (m), 1482 (w), 1475 (m), 1437 (s), 1388 (s), 1321 (w), 1198 (w), 1190 (m), 1173 (s), 1031 (s), 997 (m), 973 (w), 936 (s), 900 (m), 885 (m), 859 (m), 831 (s), 781 (vs), 711 (vs), 664 (m), 621 (s), 480 (m)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.1.4 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 289 (7), 288 (M⁺ ⁸¹Br, 38), 287 (5), 286 (M⁺ ⁷⁹Br, 39), 208 (16), 207 (100), 206 (28), 205 (13), 192 (18), 191 (15), 179 (20), 165 (14), 104 (69), 103 (29)

X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan **(69)** bzw. **(70)**, X = 13, 15

Schmp. 111-114 °C (PE)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2972 (w), 2934 (vs), 2893 sh (w), 2860 (s), 1584 (m), 1542 (m), 1453 (vs), 1438 (vs), 1391 (s), 1388 (s), 1325 (w), 1243 (m), 1205 (s), 1184 (vs), 1064 (s), 1032 (vs), 901 (s), 861 (s), 837 (s), 811 (s), 776 (vs), 738 (vs), 715 (s), 663 (m), 609 (s), 519 (w), 475 (w)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.1.3 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 306 (M⁺ ⁸¹Br, 44), 304 (M⁺ ⁷⁹Br, 45), 225 (82), 205 (38), 122 (100)

C₁₆H₁₄BrF (305.19):

Ber. C 62.97 H 4.62 Br 26.18 F 6.23

Gef. C 62.94 H 4.54

anti-5-Brom-16-fluor[2.2]metacyclophan **(71)**

Schmp. 124 °C (PE/CH₂Cl₂)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3037 (w), 3003 (w), 2964 (w), 2945 (m), 2937 (m), 2922 (m), 2850 (w), 1585 (m), 1578 (m), 1562 (s), 1461 (s), 1438 (s), 1335 (m), 1293 (w), 1254 (s), 1194 (vs), 1177 (s), 1168 (m), 1095 (m), 1070 (w), 1008 (m), 890 (m), 854 (vs), 794 (vs), 788 (s), 738 (vs), 717 (s), 659 (m)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.3.2 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 307 (10), 306 ($M^{\oplus} {}^{81}\text{Br}$, 67), 305 (11), 304 ($M^{\oplus} {}^{79}\text{Br}$, 62), 287 (12), 286 (56), 285 (11), 284 (57), 226 (16), 225 (100), 223 (33), 204 (17), 205 (83), 204 (37), 203 (46), 202 (31), 190 (18)

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrF}$ (305.19):

Ber.	C 62.97	H 4.62	Br 26.18	F 6.23
------	---------	--------	----------	--------

Gef.	C 63.06	H 4.56		
------	---------	--------	--	--

7.2.11 Synthese von X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (40) bzw. (41), X = 13, 15

a) Synthese des Bis(sulfonium)salz-Gemisches **108**, **109** von X-Brom-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**47**) bzw. (**48**), X = 15, 17

3.00 g (8.12 mmol) der Dithiaverbindung **47** bzw. **48** wurden in 70 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und unter N_2 -Atmosphäre bei -78°C zu einer Suspension aus 4.32 g (29.2 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat und 40 ml abs. CH_2Cl_2 getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung über Nacht aufgetaut. Das farblose Bis(sulfonium)salz-Gemisch **108**, **109** wurde abfiltriert, mit wenig EtOAc gewaschen und direkt in die folgende Stevens-Umlagerung eingesetzt.

b) Stevens-Umlagerung des Bis(sulfonium)salz-Gemisches **108**, **109**

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 4.66 g (8.13 mmol) Bis(sulfonium)salz-Gemisch **108**, **109** mit 150 ml abs. THF versetzt und bei Raumtemp. 2.96 g (26.38 mmol) Kalium-*tert*-butoxid zugeben. Nach der Zugabe wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit 15 ml H_2O hydrolysiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 versetzt, die wäßrige Phase abgetrennt,

die organische Phase mit H₂O gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und anschließender FC (SiO₂, PE/CH₂Cl₂, 2:1) wurden 926 mg (2.33 mmol, 29 %) eines gelben Öls gewonnen. Das erhaltene Gemisch **110**, **111** wurde direkt in die folgende Synthese des Bis(sulfonium)salz-Gemisches **112**, **113** eingesetzt.

c) Synthese des Bis(sulfonium)salz-Gemisches **112, **113****

926 mg (2.33 mmol) Isomerengemisch **110**, **111** wurden in 75 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und unter N₂-Atmosphäre bei –78 °C zu einer Suspension aus 1.37 g (9.26 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat und 40 ml abs. CH₂Cl₂ getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmt, und es wurden erneut 640 mg (4.33 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zugegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der farblose Feststoff mit 40 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Es wurden 836 mg (1.39 mmol, 60 %) Bis(sulfonium)salz-Gemisch **112**, **113** erhalten, welches ohne weitere Reinigung für die folgende Hofmann-Eliminierung zum Dien **40** bzw. **41** eingesetzt wurde.

d) Hofmann-Eliminierung zum X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (40**) bzw. (**41**), X = 13, 15**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 834 mg (1.39 mmol) Bis(sulfonium)salz-Gemisch **112**, **113** bei Raumtemp. zu einer Lösung von 620 mg (5.52 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 100 ml abs. THF gegeben und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die gelbe Reaktionslösung mit 10 ml H₂O hydrolysiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 100 ml CH₂Cl₂ versetzt, die wässrige Phase abgetrennt, die organische Phase mit 1N Salzsäure und H₂O gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und anschließender FC (SiO₂, PE/CH₂Cl₂, 5:1) wurden 332 mg (1.10 mmol, 79 %) des sauberen Dien-Isomerengemisches **40** bzw. **41** als

farbloses Öl erhalten, welches in der Kälte kristallisierte. In Lösung liegt ein 3:1 Gemisch (**40:41**; ^{19}F -NMR) vor.

Schmp. 78-81 °C (PE/CH₂Cl₂)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3008 (m), 1566 (m), 1510 (w), 1450 (m), 1434 (vs), 1348 (m), 1195 (s), 1189 (s), 1066 (s), 1027 (s), 949 (m), 896 (s), 835 (s), 819 (s), 719 (vs), 647 (m), 514 (m)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.1.5 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 303 (18), 302 (M⁺ ⁸¹Br, 81), 301 (19), 300 (M⁺ ⁷⁹Br, 77), 221 (21), 220 (100), 219 (14), 218 (18), 202 (40), 201 (40), 200 (47)

C₁₆H₁₀BrF (301.16):

Ber. C 63.81 H 3.35 Br 26.53 F 6.31

Gef. C 63.94 H 3.25

7.2.12 Synthese von 4-Brom[2.2]paracyclophan (**82**)

Die Verbindung **82** wurde nach [90] hergestellt.

Schmp. 137 °C ([90]: 136-138 °C)

Die NMR-Daten stimmen mit denen aus [49] überein.

NMR-Spektren: rit55342/1/2/3 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT).

7.2.13 Synthese von 4,X-Dibrom[2.2]paracyclophan (**73**), (**81**) und (**74**), X = 12, 13, 16

Die Dibrom[2.2]paracyclophane **73**, **81** und **74** wurden nach [91] hergestellt.

4,12-Dibrom[2.2]paracyclophan (pseudo-*para*-Isomer) (**73**)

Schmp. 248-250 °C (CHCl₃) ([91]: 248.5-250 °C)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.2.4 aufgeführt.

4,16-Dibrom[2.2]paracyclophan (pseudo-*ortho*-Isomer) (**74**)

Schmp. 203 °C ([91]: 204-207 °C)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.2.4 aufgeführt.

4,13-Dibrom[2.2]paracyclophan (pseudo-*meta*-Isomer) (**81**)

Schmp. 113 °C (Ether/*n*-Pentan)([91]: 123.5-125.5 °C, [92]: 117-120 °C)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.1.2.4 aufgeführt.

7.2.14 Isomerisierung von 4,12-Dibrom[2.2]paracyclophan (73**) zu
4,16-Dibrom[2.2]paracyclophan (**74**)**

Das pseudo-*ortho*-Dibromid **74** wurde nach [11] in drei Cyclen aus **73** in 83 %iger Ausbeute (bez. auf Umsatz) erhalten.

7.2.15 Synthese der diphenylphosphinosubstituierten Cyclophane **17,
18, **20**, **21**, **19**, **25-28**, **24**, **30-32**, **29**, **5**, **33**, **34**, **35**, **22** bzw. **23****

Die Synthese der diphenylphosphinosubstituierten Cyclophane wird am Beispiel von X-Diphenylphosphino-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**17**) bzw. (**18**), X = 15, 17 beschrieben.

Unter N₂-Atmosphäre wurden 16 ml abs. THF auf –80 °C gekühlt und 2.84 ml (4.35 mmol) *t*-BuLi (1.53 M in *n*-Pentan) zugegeben. Anschließend wurde bei –90 °C eine Lösung von 1000 mg (2.71 mmol) Isomerenmisch **47**, **48** in 23 ml abs. THF innerhalb von 30 min zugetropft und nach der Zugabe noch 1.5 h bei –80 °C gerührt. Dann gab man bei –95 °C 1844 mg (8.36 mmol) Chlordiphenylphosphin (frisch unter N₂-Atmosphäre dest.) innerhalb von 15 min zu. Der Reaktionskolben wurde über Nacht im Kältebad langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die farblose klare Lösung wurde mit 2 ml entgastem H₂O hydrolysiert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der farblose Rückstand wurde in entgastem CH₂Cl₂ aufgenommen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der blaßgelbe Rückstand aus CH₂Cl₂/MeOH (entgast) unter N₂-Atmosphäre umkristallisiert. Es

wurden 763 mg (1.61 mmol, 59 %) farblose Kristalle von **17** erhalten. In Lösung liegt ein 3:1 Gemisch (**17:18**) vor.

eingesetzte Stoffmengen	Reinigung	Ausbeute und Produkt
10 ml THF 3.21 mmol <i>t</i> -BuLi 700 mg (2.29 mmol) 69, 70 in 15 ml THF 1785 mg (8.09 mmol) Ph ₂ PCI	analog 17, 18	377 mg (0.92 mmol, 40 %) 20 und 21 ; farblose Kristalle, in Lösung liegt ein 2:1 Gemisch vor
10 ml THF 3.87 mmol <i>t</i> -BuLi 695 mg (2.42 mmol) 67, 68 in 30 ml THF 1068 mg (4.84 mmol) Ph ₂ PCI	analog 17, 18	454 mg (1.16 mmol, 48 %) 19 ; farblose Kristalle
16 ml THF 4.35 mmol <i>t</i> -BuLi 1000 mg (2.71 mmol) 43-46 in 33 ml THF 960 mg (4.35 mmol) Ph ₂ PCI	analog 17, 18	840 mg (1.77 mmol, 65 %) 25-28 ; farblose Kristalle als 10:13:10:11 Gemisch
17 ml THF 4.55 <i>t</i> -BuLi 1000 mg (2.85 mmol) 42 in 44 ml THF 895 mg (4.06 mmol) Ph ₂ PCI	analog 17, 18 , dann A	392 mg (0.86 mmol, 30 %) 24 ; farblose Kristalle als Rückstand bei der Sublimation
7 ml THF 2.30 mmol <i>t</i> -BuLi 500 mg (1.64 mmol) 64-66 in 10 ml THF 1809 mg (8.20 mmol) Ph ₂ PCI	analog 17, 18 , dann B	195 mg (0.48 mmol, 29 %) 30-32 ; farblose Kristalle als Rückstand bei der Sublimation als 2:2:3 Gemisch (30:31:32)

eingesetzte Stoffmengen	Reinigung	Ausbeute und Produkt
18 ml THF 4.71 mmol <i>t</i> -BuLi 845 mg (2.94 mmol) 82 in 20 ml THF 2000 mg (9.06 mmol) Ph ₂ PCI	analog 17, 18 , dann C	357 mg (0.91 mmol, 31 %) 29 ; farblose Kristalle als Rückstand bei der Sublimation
20 ml THF 16.83 mmol <i>t</i> -BuLi 1430 mg (3.91 mmol) 74 in 18 ml THF 2251 mg (10.20 mmol) Ph ₂ PCI	analog 17, 18	1463 mg (2.54 mmol, 65 %) 5 ; farblose Kristalle
20 ml THF 12.5 mmol <i>t</i> -BuLi 1430 mg (3.91 mmol) 73 in 90 ml THF 2241 mg (10.16 mmol) Ph ₂ PCI	D	794 mg (1.38 mmol, 35 %) 33 ; farblose Kristalle
24 ml THF 6.52 mmol <i>t</i> -BuLi 1500 mg (4.06 mmol) 51 in 45 ml THF 2758 mg (12.50 mmol) Ph ₂ PCI	analog 17, 18	924 mg (1.95 mmol, 48 %) 34 ; farblose Kristalle
8 ml THF 2.22 mmol <i>t</i> -BuLi 424 mg (1.39 mmol) 71 in 15 ml THF 613 mg (2.78 mmol) Ph ₂ PCI	analog 17, 18	176 mg (0.43 mmol, 31 %) 35 ; farblose Kristalle
4 ml THF 0.50 mmol <i>t</i> -BuLi 217 mg (0.72 mmol) 40, 41 in 6 ml THF 479 mg (2.17 mmol) Ph ₂ PCI	E	70 mg (0.17 mmol, 24 %) 22 und 23 ; schwach gelbes, zähes Öl, mit 78 verunreinigt

Methode A: Sublimation (145 °C/11·10⁻³ mbar), um 2,11-Dithia[3.3]paracyclophan (**79**) abzutrennen.

Methode B: Sublimation ($110\text{ }^{\circ}\text{C}/4\cdot 10^{-3}\text{ mbar}$), um 4-Fluor[2.2]paracyclophan (**80**) abzutrennen.

Methode C: Sublimation ($135\text{ }^{\circ}\text{C}/11\cdot 10^{-3}\text{ mbar}$), um [2.2]Paracyclophan (**86**) abzutrennen; bei diesen Bedingungen sublimiert bereits ein kleiner Teil von **29**.

Methode D: Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, dann aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$.

Methode E: FC (SiO_2 , CH_2Cl_2) mit kurzer Säule.

X-Diphenylphosphino-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**17**) bzw. (**18**), $X = 15, 17$

Schmp. $201\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3046 (w), 3012 (w), 2954 (w), 2923 (w), 2900 (w), 1584 (w), 1475 (m), 1463 (s), 1434 (s), 1411 (m), 1389 (w), 1191 (m), 1164 (m), 1093 (m), 1071 (m), 916 (m), 838 (m), 746 (vs), 696 (vs), 501 (s), 491 (s), 466 (s)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.2.1.1 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 476 (4), 475 (12), 474 (M^{\oplus} , 33), 352 (6), 351 (15), 321 (8), 320 (26), 319 (100), 306 (4), 287 (4), 209 (6), 183 (7), 165 (8)

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FPS}_2$ (474.59):

Ber.	C 70.86	H 5.10	S 13.51	F 4.00	P 6.53
------	---------	--------	---------	--------	--------

Gef.	C 70.38	H 5.05	S 13.26		
------	---------	--------	---------	--	--

X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (**20**) bzw. (**21**),

$X = 13, 15$

Schmp. $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3058 (m), 3029 (w), 2961 (m), 2936 (s), 2922 (m), 2855 (m), 1574 (w), 1477 (m), 1456 (vs), 1434 (vs), 1389 (w), 1323 (w), 1245 (w), 1197 (m), 1181 (m), 1178 (m), 1164 (m), 1091 (w), 1064 (m), 1026 (m), 817 (w), 774 (s), 752 (vs), 747 (vs), 697 (vs), 609 (m), 517 (m), 501 (s)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.2.1.3 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 412 (5), 411 (30), 410 (M^+ , 100), 409 (30), 288 (12), 287 (52), 210 (6), 209 (30), 207 (6)

$C_{28}H_{24}FP$ (410.47):

Ber. C 81.93 H 5.89 F 4.63 P 7.55

Gef. C 81.90 H 5.76

13-Diphenylphosphino[2.2]metaparacyclophan (19)

Schmp. 151 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3058 (m), 3035 (m), 3020 (m), 3020 (m), 3010 (w), 2944 (s), 2923 (s), 2851 (s), 1584 (w), 1575 (w), 1476 (s), 1464 (m), 1433 (vs), 1366 (m), 1322 (w), 1305 (w), 1189 (m), 1175 (s), 1069 (m), 1025 (m), 1000 (m), 932 (s), 777 (vs), 751 (vs), 746 (vs), 705 (vs), 697 (vs), 620 (s), 515 (s), 499 (s)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.2.1.2 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 393 (30), 392 (M^+ , 100), 391 (38), 288 (14), 287 (68), 209 (35), 196 (11), 178 (13)

$C_{28}H_{25}P$ (392.48):

Ber. C 85.69 H 6.42 P 7.89

Gef. C 85.72 H 6.45

5-Diphenylphosphino-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (25)-(28).

X = 14, 15, 17, 18

Schmp. 207 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3045 (w), 3010 (w), 2900 (w), 1623 (w), 1577 (w), 1503 (m), 1476 (m), 1434 (s), 1258 (m), 1225 (w), 1181 (w), 1122 (m), 1094 (m), 957 (m), 867 (w), 844 (w), 745 (vs), 697 (vs), 501 (s)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.2.2.2 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 476 (4), 475 (10), 474 (M^+ , 27), 353 (32), 352 (100), 351 (28), 319 (15), 306 (11)

$C_{28}H_{24}FPS_2$ (474.59):

Ber. C 70.86 H 5.10 S 13.51 F 4.00 P 6.53

Gef. C 70.59 H 4.98 S 13.59

5-Diphenylphosphino-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**24**)

Schmp. 215 °C (CH_2Cl_2 /MeOH)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3044 (w), 3010 (w), 2900 (m), 1585 (w), 1509 (m), 1475 (s), 1434 (s), 1423 sh (s), 1413 sh (s), 1390 sh (m), 1226 (m), 1190 (m), 1097 (m), 1025 (w), 898 (m), 847 (s), 746 (vs), 696 (vs), 516 (m), 502 (s), 489 sh (s), 463 (s)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.2.2.1 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 457 (10), 456 (M^+ , 34), 354 (12), 353 (26), 352 (100), 351 (26), 319 (14), 306 (10)

$C_{28}H_{25}PS_2$ (456.60):

Ber. C 73.65 H 5.52 S 14.04 P 6.78

Gef. C 73.57 H 5.53 S 14.06

4-Diphenylphosphino-X-fluor[2.2]paracyclophan (**30**)-(32), X= 12, 13, 16

Schmp. 162 °C (CH_2Cl_2 /MeOH)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3066 (w), 3060 (w), 3044 (w), 3029 (w), 3012 (w), 2958 (w), 2927 (s), 2893 (m), 2853 (m), 1608 (w), 1565 (s), 1496 (s), 1435 (vs), 1417 (vs), 1250 (s), 1091 (s), 975 (m), 896 (m), 868 (s), 797 (m), 746 (vs), 714 (s), 699 (vs), 657 (s), 514 (m), 503 (s), 498 (s), 482 (m)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.2.2.4 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 411 (30), 410 (M^+ , 87), 289 (22), 288 (100), 287 (23), 210 (20), 209 (23), 178 (24)

$C_{28}H_{24}FP$ (410.47):

Ber. C 81.93 H 5.89 F 4.63 P 7.55

Gef. C 81.97 H 5.96

4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (29)

Schmp. 157 °C (CH₂Cl₂/MeOH)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3062 (w), 3028 (w), 2961 (w), 2933 (s), 2927 (s), 2853 (w), 1476 (m), 1434 (vs), 1182 (w), 1091 (m), 844 (w), 745 (vs), 720 (s), 699 (vs), 642 (w), 578 (w), 515 (w), 501 (s), 497 (s), 482 (m)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.2.2.3 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 393 (26), 392 (M⁺, 86), 289 (22), 288 (100), 287 (27), 210 (17), 209 (22), 196 (9), 183 (12), 178 (22), 165 (11), 104 (6)

C₂₈H₂₅P (392.48):

Ber. C 85.69 H 6.42 P 7.89

Gef. C 85.95 H 6.39

4,16-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (5)

Schmp. 223 °C (CH₂Cl₂/MeOH) ([11]: weißer Feststoff)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.2.2.6 aufgeführt.

4,12-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (33)

Schmp. 288 °C (CH₂Cl₂/MeOH)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3067 (w), 3046 (w), 2958 (w), 2926 (m), 2912 (m), 1575 (w), 1477 (m), 1434 (s), 1394 (w), 1180 (w), 832 (m), 749 (s), 742 (vs), 729 (s), 695 (vs), 504 (vs), 475 (s)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.2.2.5 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 578 (8), 577 (40), 576 (M⁺, 100), 575 (11), 289 (17), 288 (80), 286 (16), 210 (11), 209 (16), 178 (10)

C₄₀H₃₄P₂ (576.66)

Ber. C 83.31 H 5.94 P 10.74

Gef. C 82.96 H 5.79

syn-6-Diphenylphosphino-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (34)

Schmp. 165 °C (CH₂Cl₂/MeOH)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3066 (w), 3044 (w), 2965 (w), 2920 (w), 2909 (w), 1581 (m), 1475 (m), 1465 (s), 1432 (s), 1417 (m), 1249 (w), 1229 (m), 1191 (w), 1168 (m), 1115 (w), 1093 (w), 871 (w), 859 (w), 823 (w), 788 (w), 748 (vs), 696 (vs), 587 (m), 515 (m), 502 (s), 487 (w)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.2.3.1 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 476 (13), 475 (32), 474 (M^+ , 100), 473 (7), 183 (14)

$C_{28}H_{24}FPS_2$ (474.59)

Ber. C 70.86 H 5.10 S 13.51 F 4.00 P 6.53

Gef. C 70.61 H 4.96 S 13.30

anti-5-Diphenylphosphino-16-fluor[2.2]metacyclophan (35)

Schmp. 176 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3051 (w), 3029 (w), 2936 (m), 2913 (m), 1578 (w), 1479 (w), 1456 (m), 1434 (s), 1195 (m), 1185 (m), 1070 (m), 894 (w), 863 (m), 786 (s), 750 (s), 737 (vs), 724 (m), 694 (vs), 522 (w), 510 (w), 490 (m), 448 (m)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.2.3.2 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 412 (5), 411 (32), 410 (M^+ , 100), 409 (7), 391 (12), 390 (30), 225 (11), 206 (8), 205 (12), 195 (7), 183 (14)

$C_{28}H_{24}FP$ (410.47):

Ber. C 81.93 H 5.89 F 4.63 P 7.55

Gef. C 81.61 H 5.84

Gemisch von X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (**22**) bzw. (**23**), X = 13, 15 und 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (**78**)

Gemisch aus **22**, **23** und **78** im Verhältnis 10:5:6 (^{19}F - und ^{31}P -NMR) als schwach gelbes, zähflüssiges Öl.

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3053 (w), 3014 (w), 1585 (w), 1573 (w), 1560 (w), 1479 (w), 1437 (vs), 1212 (s), 1186 (m), 1118 (w), 1098 (w), 1069 (w), 909 (s), 821 (m), 750 (vs), 734 (vs), 697 (vs)

NMR-Daten sind im Kap. 7.3.2.1.4 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 407 (29), 406 (M^+ **22/23**, 100), 405 (62), 386 (26), 385 (15), 307 (31), 276 (19), 222 (M^+ **78**, 63), 220 (35), 202 (48)

22/23: $C_{28}H_{20}F$ (406.43):

Ber. 406.1287 Gef. 406.128 ± 0.001

78: $C_{16}H_{11}F$ (222.26):

Ber. 222.0845 Gef. 222.084 ± 0.001

7.2.16 Synthese von 15-Diphenylphosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]-metaparacyclophan (**36**)

Bei Raumtemp. wurden 200 mg (0.42 mmol) Phosphingemisch **17**, **18** in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 57 mg (0.61 mmol) Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Addukt versetzt und 12 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch um 50 % eingeeengt und von unlöslichen Bestandteilen durch Filtration getrennt. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus $CH_2Cl_2/MeOH$ umkristallisiert. Es wurden 206 mg (0.42 mmol, 100 %) der *syn*-Phosphinylverbindung **36** erhalten.

Schmp. 212 °C ($CH_2Cl_2/MeOH$)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3049 (w), 2914 (w), 1468 (m), 1437 (s), 1416 (m), 1208 (m), 1180 (s), 1173 (s), 1119 (m), 1101 (m), 1071 (w), 747 (s), 725 (m), 696 (vs), 558 (vs)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.3.1 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 492 (11), 491 (28), 490 (M^+ , 88), 337 (13), 336 (36), 335 (100), 334 (16), 305 (18), 304 (18), 303 (72), 225 (6), 178 (8), 165 (9)

$C_{28}H_{24}FOPS_2$ (490.59):

Ber. C 68.55 H 4.93 S 13.07 F 3.87 O 3.26 P 6.31

Gef. C 68.62 H 4.87 S 13.11

7.2.17 Synthese von 15-Diphenylthiophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia-[3.3]metaparacyclophan (**37**)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 124 mg (0.26 mmol) Phosphingemisch **17**, **18** in 5 ml entgastem Toluol gelöst, mit 33 mg (0.13 mmol) Schwefel versetzt und 3 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst. Beim langsamen Eindampfen fiel der überschüssig eingesetzte Schwefel wieder aus und wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt. Als Rückstand wurden 132 mg (0.26 mmol, 100 %) der *syn*-Thiophosphinylverbindung **37** erhalten.

Schmp. 221 °C (CH₂Cl₂/MeOH)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3057 (w), 2979 (w), 2917 (w), 1479 (m), 1460 (s), 1436 (s), 1307 (w), 1255 (w), 1234 (w), 1201 (w), 1149 (w), 1101 (s), 1066 (w), 743 (s), 712 (vs), 697 (vs), 639 (s), 526 (s), 513 (m), 497 (w)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.3.2 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 508 (19), 507 (30), 506 (M⁺, 88), 474 (12), 473 (14), 397 (19), 353 (16), 352 (36), 351 (100), 322 (11), 320 (17), 319 (69), 242 (14), 241 (12), 209 (11), 183 (14), 165 (26)

C₂₈H₂₄FPS₃ (506.65):

Ber. 506.0762 Gef. 506.076 ± 0.001

7.2.18 Synthese von 15-Diphenylselenophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia-[3.3]metaparacyclophan (**38**)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 55 mg (0.116 mmol) Phosphingemisch **17**, **18** in 9 ml entgastem Toluol gelöst, mit 11 mg (0.139 mmol) Selen versetzt und 2.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und FC (SiO₂, EtOAc) wurden 64 mg (0.116 mmol, 100 %) der *syn*-Selenophosphinylverbindung **38** erhalten.

Schmp. 247-248 °C (CH₂Cl₂/MeOH)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3051 (w), 2972 (w), 2909 (w), 1478 (s), 1460 (vs), 1436 (vs), 1307 (w), 1250 (m), 1234 (m), 1199 (m), 1148 (m), 1096 (vs), 1068 (m), 874 (m), 840 (w), 790 (m), 743 (vs), 692 (vs), 553 (vs), 520 (vs), 510 (s)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.3.3 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 558 (2), 557 (4), 556 ($M^{\oplus} {}^{82}\text{Se}$, 14), 555 (14), 554 ($M^{\oplus} {}^{80}\text{Se}$, 46), 553 (10), 552 ($M^{\oplus} {}^{78}\text{Se}$, 26), 551 ($M^{\oplus} {}^{77}\text{Se}$, 9), 550 ($M^{\oplus} {}^{76}\text{Se}$, 10), 475 (8), 474 (24), 473 (10), 400 (11), 399 (22), 397 (16), 367 (10), 352 (12), 351 (36), 320 (31), 319 (100), 287 (14), 209 (16), 183 (20), 178 (15), 165 (23)

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FPS}_2\text{Se}$ (553.55)

Ber. C 60.75 H 4.37 S 11.58 F 3.43 P 5.60 Se 14.26

Gef. C 60.71 H 4.35 S 11.63

7.2.19 Synthese von 13-Diphenylphosphinyl-8-fluor[2.2]metapara-cyclophan (39)

30 mg (0.073 mmol) Phosphingemisch **20**, **21** wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 2 ml (20 mmol) H_2O_2 -Lösung (35 %) versetzt und bei Raumtemp. 3 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 ml CH_2Cl_2 verdünnt und die wäßrige Phase abgetrennt. Nach dem Waschen mit ges. NaHSO_3 -Lösung wurde mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ergab 31 mg (0.073 mmol, 100 %) der Phosphinylverbindung **39**.

Schmp. 229-231 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3051 (w), 2942 (m), 2855 (w), 1455 (s), 1438 (vs), 1201 (m), 1181 (vs), 1121 (s), 1105 (m), 1072 (m), 817 (w), 778 (s), 758 (s), 736 (m), 726 (s), 705 (vs), 697 (vs), 561 (vs), 555 (vs), 534 (vs), 515 (m)

NMR-Daten sind in Kap. 7.3.3.4 aufgeführt.

MS (EI), m/z [%]: 428 (4), 427 (28), 426 (M^{\oplus} , 100), 425 (14), 397 (9), 304 (17), 303 (62), 225 (14), 178 (8)

$C_{28}H_{24}FOP$ (426.47):

Ber. 426.1549 Gef. 426.154 ± 0.001

7.2.20 Synthese von 2,5-Dimethylphenyl-diphenyl-phosphin (**91**)

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 50 ml abs. THF auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 17 ml (26.0 mmol) *t*-BuLi (1.53 M in *n*-Pentan) zugegeben. Bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine Lösung von 3009 mg (16.26 mmol) 2-Brom-1,4-dimethylbenzol **95** in 60 ml abs. THF innerhalb von 45 min zugetropft. Nach der Zugabe wurde noch eine Stunde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ weitergerührt. Bei $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 4.65 g (21.2 mmol) Chlordiphenylphosphin (frisch unter N_2 -Atmosphäre dest.) innerhalb von 10 min zugetropft. Der Reaktionskolben wurde im Kältebad auf Raumtemp. erwärmt und die Reaktionsmischung mit 10 ml entgastem H_2O hydrolysiert. Im Ölpumpenvakuum wurde das THF entfernt und der Rückstand in entgastem CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ und Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der farblose Feststoff aus $CH_2Cl_2/MeOH$ (entgast) unter N_2 -Atmosphäre umkristallisiert. Es wurden 3452 mg (11.89 mmol, 73 %) farblose Kristalle von **91** erhalten.

Schmp. $76\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($CH_2Cl_2/MeOH$) ([93]: $81\text{--}83\text{ }^{\circ}\text{C}$)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3049 (w), 3011 (w), 2969 (w), 2908 (w), 1480 (s), 1434 (vs), 1376 (w), 1092 (w), 1026 (w), 818 (m), 750 (vs), 745 (vs), 734 (s), 693 (vs), 555 (m), 512 (s), 493 (s), 460 (s)

MS (EI), m/z [%]: 291 (16), 290 (M^+ , 84), 289 (100), 211 (12), 201 (11), 197 (13), 196 (14), 183 (20)

1H -NMR (400.13 MHz): δ = 7.34–7.24 (m, 10H, Phenyl-H), 7.09 (dd, 1H, $J_{P,3-H} = 4.6$, $J_{3-H,4-H} = 7.7$ Hz, 3-H), 7.05 (dd, 1H, $J_{4-H,6-H} = 1.9$ Hz, 4-H), 6.58 (dd, $J_{P,6-H} = 4.9$ Hz, 6-H), 2.34 (br. s, 3H, 2- CH_3), 2.14 (d, 3H, $J_{P,H} \geq 0.6$ Hz, 5- CH_3)

^{13}C -NMR (100.61 MHz): δ = 139.11 (s, $J_{P,C} = 25.2$ Hz, C-2), 136.32 (s, 2C, $J_{P,C} = 9.8$ Hz, C_{ipso} Ph), 135.48 (s, $J_{P,C} = 11.5$ Hz, C-1), 135.29 (s,

$J_{P,C} = 0.9$ Hz, C-5), 134.00 (d, 4C, $J_{P,C} = 19.7$ Hz, C_{ortho} Ph), 133.26 (d, C-6), 130.02 (d, $J_{P,C} = 5.0$ Hz, C-3), 129.53 (d, C-4), 128.70 (d, 2C, C_{para} Ph), 128.52 (d, 4C, $J_{P,C} = 7.1$ Hz, C_{meta} Ph), 21.09 (q, 5-CH₃), 20.72 (q, $J_{P,C} = 20.8$, 2-CH₃)

³¹P-NMR (161.98 MHz): $\delta = -12.34$

Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines HMBC-Spektrums.

NMR-Spektren: rit56654_ne/1/2/3/4/5 (DRX400: ¹H/¹³C/DEPT/³¹P/HMBC).

7.2.21 Synthese von 2,5-Dimethylphenyl-diphenyl-phosphinoxid (114)

500 mg (1.72 mmol) Phosphin **91** wurden in 50 ml Aceton gelöst, mit 0.5 ml (4.89 mmol) H₂O₂-Lösung (30 %) versetzt und bei Raumtemp. 8 h gerührt. Es wurden 10 ml ges. NaHSO₃-Lsg. zugegeben, und das Aceton wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 503 mg (1.64 mmol, 95 %) des farblosen Feststoffs **114** erhalten.

Schmp. 155 °C (CH₂Cl₂)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3054 (w), 2923 (w), 1483 (m), 1436 (s), 1287 (w), 1188 (vs), 1118 (s), 1105 (m), 832 (m), 753 (s), 738 (m), 723 (s), 707 (s), 695 (vs), 565 (s), 553 (vs), 521 (s)

¹H-NMR (400.13 MHz): $\delta = 7.65$ (m, 4H, H_{ortho} Ph), 7.53 (m, 2H, H_{para} Ph), 7.46 (m, 4H, H_{meta} Ph), 7.22 (br. d, 1H, $J_{3-H,4-H} = 7.9$ Hz, 4-H), 7.16 (dd, 1H, $J_{P,3-H} = 4.4$ Hz, 3-H), 6.89 (dd, 1H, $J_{P,6-H} = 14.4$, $J_{4-H,6-H} = 1.7$ Hz, 6-H), 2.37 (br. s, 3H, 2-CH₃), 2.20 (s, 3H, 5-CH₃)

¹³C-NMR (100.61 MHz): $\delta = 139.92$ (s, $J_{P,C} = 8.2$ Hz, C-2), 134.62 (s, $J_{P,C} = 12.7$ Hz, C-5), 133.89 (d, $J_{P,C} = 12.6$ Hz, C-6), 132.85 (s, 2C, $J_{P,C} = 103.2$ Hz, C_{ipso} Ph), 132.77 (d, $J_{P,C} = 2.7$ Hz, C-4), 131.87 (d, 4C, $J_{P,C} = 9.7$ Hz, C_{ortho} Ph), 131.81 (d, $J_{P,C} = 11.1$ Hz, C-3), 131.66 (d, 2C, $J_{P,C} = 2.8$ Hz, C_{para} Ph), 130.36 (s, $J_{P,C} = 102.7$ Hz, C-1), 128.46 (d, 4C, $J_{P,C} = 12.1$ Hz, C_{meta} Ph), 21.17 (q, $J_{P,C} = 4.6$ Hz, 2-CH₃), 20.94 (q, 5-CH₃)

³¹P-NMR (161.98 MHz): $\delta = 32.25$

Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines HMBC-Spektrums.

NMR-Spektren: rit56656_ne/1/2/3/4//5 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}/^{31}\text{P}/\text{HMBC}$).

MS (EI), m/z [%]: 307 (10), 306 (M^+ , 53), 305 (100), 227 (9)

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{OP}$ (306.34):

Ber. C 78.42 H 6.25 O 5.22 P 10.11

Gef. C 78.08 H 6.25

7.2.22 Synthese von 2,5-Dimethylphenyl-diphenyl-phosphinsulfid (115)

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 500 mg (1.72 mmol) Phosphin **91** in 50 ml entgastem CHCl_3 gelöst, mit 72 mg (2.25 mmol) Schwefel versetzt und 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die farblose Lösung auf Kieselgel präadsorbiert und mit CH_2Cl_2 eluiert. Es wurden 548 mg (1.70 mmol, 99 %) des farblosen Feststoffs **115** erhalten.

Schmp. 144 °C (CH_2Cl_2)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3049 (w), 2922 (w), 1482 (m), 1436 (s), 1384 (w), 1310 (w), 1157 (w), 1151 (w), 1097 (vs), 1027 (w), 998 (w), 880 (w), 832 (m), 751 (s), 736 (m), 717 (vs), 709 (vs), 697 (vs), 643 (vs), 615 (m), 529 (vs), 509 (vs), 449 (m)

^1H -NMR (400.13 MHz): δ = 7.82 (m, 4H, H_{ortho} Ph), 7.54-7.43 (m, 6H, H_{meta} und H_{para} Ph), 7.19 (dt, 1H, $J_{\text{P},4-\text{H}} = J_{4-\text{H},6-\text{H}} = 1.9$, $J_{3-\text{H},4-\text{H}} = 7.9$ Hz, 4-H), 7.15 (dd, 1H, $J_{\text{P},3-\text{H}} = 5.0$ Hz, 3-H), 6.77 (dd, 1H, $J_{\text{P},6-\text{H}} = 15.3$ Hz, 6-H), 2.32 (s, 3H, 2- CH_3), 2.16 (s, 3H, 5- CH_3)

^{13}C -NMR (100.61 MHz): δ = 139.23 (s, $J_{\text{P},\text{C}} = 9.4$ Hz, C-2), 135.02 (s, $J_{\text{P},\text{C}} = 12.6$ Hz, C-5), 133.32 (d, $J_{\text{P},\text{C}} = 11.9$ Hz, C-6), 132.52 (s, 2C, $J_{\text{P},\text{C}} = 83.9$ Hz, C_{ipso} Ph), 132.51 (d, $J_{\text{P},\text{C}} = 11.2$ Hz, C-3), 132.41 (d, $J_{\text{P},\text{C}} = 3.0$ Hz, C-4), 132.23 (d, 4C, $J_{\text{P},\text{C}} = 10.6$ Hz, C_{ortho} Ph), 131.44 (d, 2C, $J_{\text{P},\text{C}} = 3.0$ Hz, C_{para} Ph), 131.09 (s, $J_{\text{P},\text{C}} = 84.8$ Hz, C-1), 128.51 (d, 4C, $J_{\text{P},\text{C}} = 12.5$ Hz, C_{meta} Ph), 21.61 (q, $J_{\text{P},\text{C}} = 5.4$ Hz, 2- CH_3), 21.00 (q, 5- CH_3)

^{31}P -NMR (161.98 MHz): δ = 42.87

Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines HMBC-Spektrums.

NMR-Spektren: rit56657_ne/1/2/3/4/5 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}/^{31}\text{P}/\text{HMBC}$).

MS (EI), m/z [%]: 324 (7), 323 (24), 322 (M^+ , 100), 321 (76), 290 (9), 289 (19), 288 (8), 213 (23), 211 (22), 210 (13), 197 (9), 196 (16), 185 (12), 183 (28), 179 (9), 165 (18), 152 (10)

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{PS}$ (322.40):

Ber. C 74.51 H 5.94 S 9.94 P 9.61

Gef. C 74.01 H 5.86 S 10.49

Ber. 322.0945 Gef. 322.094 \pm 0.001

7.2.23 Synthese von 2,5-Dimethylphenyl-diphenyl-phosphinselenid (116)

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 500 mg (1.72 mmol) Phosphin **91** in 50 ml entgastem CHCl_3 gelöst, mit 157 mg (1.99 mmol) Selen versetzt und 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die farblose Lösung auf Kieselgel präadsorbiert und mit Ethylacetat eluiert. Es wurden 609 mg (1.65 mmol, 96 %) des blaß rosafarbenen Feststoffs **116** erhalten.

Schmp. 151 °C (EtOAc)

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3047 (w), 2922 (w), 1480 (s), 1435 (vs), 1311 (w), 1284 (w), 1155 (m), 1093 (vs), 1027 (w), 997 (w), 830 (m), 751 (s), 735 (m), 705 (s), 696 (vs), 574 (vs), 524 (vs), 503 (vs)

^1H -NMR (400.13 MHz): δ = 7.85 (m, 4H, H_{ortho} Ph), 7.53-7.42 (m, 6H, H_{meta} und H_{para} Ph), 7.19 (dt, 1H, $J_{\text{P},4\text{-H}} = J_{4\text{-H},6\text{-H}} = 1.9$, $J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 7.9$ Hz, 4-H), 7.14 (dd, 1H, $J_{\text{P},3\text{-H}} = 5.1$ Hz, 3-H), 6.75 (dd, 1H, $J_{\text{P},6\text{-H}} = 15.3$ Hz, 6-H), 2.32 (s, 3H, 2- CH_3), 2.16 (s, 3H, 5- CH_3)

^{13}C -NMR (100.61 MHz): δ = 139.21 (s, $J_{\text{P},\text{C}} = 9.7$ Hz, C-2), 135.14 (s, $J_{\text{P},\text{C}} = 12.4$ Hz, C-5), 133.24 (d, $J_{\text{P},\text{C}} = 11.4$ Hz, C-6), 132.78 (d, 4C, $J_{\text{P},\text{C}} = 10.7$ Hz, C_{ortho} Ph), 132.64 (d, $J_{\text{P},\text{C}} = 11.3$ Hz, C-3), 132.47 (d, $J_{\text{P},\text{C}} = 3.1$ Hz, C-4), 131.51 (d, 2C, $J_{\text{P},\text{C}} = 3.0$ Hz, C_{para} Ph), 131.08 (s, 2C, $J_{\text{P},\text{C}} = 75.6$ Hz, C_{ipso} Ph), 129.81 (s, $J_{\text{P},\text{C}} = 76.3$ Hz, C-1), 128.53 (d, 4C, $J_{\text{P},\text{C}} = 12.4$ Hz, C_{meta} Ph), 21.70 (q, $J_{\text{P},\text{C}} = 5.7$ Hz, 2- CH_3), 21.01 (q, 5- CH_3)

Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines HMBC-Spektrums.

^{31}P -NMR (161.98 MHz): $\delta = 32.75$ ($J_{\text{Se,P}} = 722$ Hz)

^{77}Se -NMR (38.17 MHz): $\delta = -274$ (d, $J_{\text{Se,P}} = 721.1$ Hz)

NMR-Spektren: rit56655_ne/1/2/3/4/5 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}/^{31}\text{P}/\text{HMBC}$),
rit57355_ne (DPX200: ^{77}Se).

MS (EI), m/z [%]: 372 ($\text{M}^{\oplus} \text{}^{82}\text{Se}$, 18), 371 (23), 370 ($\text{M}^{\oplus} \text{}^{80}\text{Se}$, 93), 369 (38),
368 ($\text{M}^{\oplus} \text{}^{78}\text{Se}$, 48), 367 ($\text{M}^{\oplus} \text{}^{77}\text{Se}$, 31), 366 ($\text{M}^{\oplus} \text{}^{76}\text{Se}$, 20), 290 (55), 289
(100), 213 (50), 211 (46)

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{PSe}$ (369.30):

Ber. C 65.05 H 5.19 P 8.39 Se 21.38

Gef. C 65.06 H 5.19

7.3 NMR-Spektroskopie

7.3.1 Bromierte Cyclophane

7.3.1.1 Bromierte Metaparacyclophane

7.3.1.1.1 X-Brom-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (**47**) bzw. (**48**), $\text{X} = 15, 17$

Bei Raumtemperatur liegen *syn*- **47** und *anti*-Isomer **48** im Verhältnis 2:3 (^1H - und ^{19}F -NMR) vor. Die Zuordnungsstrategie der Signale ist in Kap. 3.1.1.1 beschrieben.

Tab. 17: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **47** und **48**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{F,C}}$ bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	I_{rel}^*	Zuordnung
A1	s	155.67	245.7		b2, d1, e1, h2/i1**, j2/k1/k2, m2, n2	$2C_{\text{qua}}$	C-9 47

* I_{rel} : relative Intensität

** „/“: und/oder

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{F,C}}$ bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	I_{rel}^*	Zuordnung
A2	s	154.57	245.2		a2, c1/c2, d2, j2/k1/k2, m1, n1	3C _{qua}	C-9 48
B1	s	138.07	LW = 0.9		b1, h1, l1	3C _{qua}	C-13 48
B2	s	137.53	LW = 1.4		f1, i1, j1	2C _{qua}	C-13 47
C1	s	134.89	LW = 0.6		c1/c2, e2, g2, i2	3C _{qua}	C-16 48
C2	s	134.44	LW = 0.8		a1, f2, g1, l2	2C _{qua}	C-16 47
D1	d	133.57	2.2	a1	f2, i1, j1	2CH	C-14 47
D2	d	132.87	LW = 0.7	e2	c1/c2, h1, l1	3CH	C-18 48
E1	d	130.85	2.4	b1	d2?, g2, i2, c1/c2/d1?	3CH	C-15 48
E2	d	130.81	4.1	a2	c1/c2/d1?, d2?, n1, j2/k1/k2	3CH	C-5 48
F1	d	130.47	LW = 1.1	f1	g1, l2	2CH	C-17 47
F2	d	129.96	4.1	b2	h2	2CH	C-5 47
G1	d	129.53	4.1	d1 o. c2	a2?, m1/m2?, j2/k1/k2?	3CH	C-7 48
G2	d	129.50	3.8	c2 o. d1	a2?, m1/m2?, j2/k1/k2?	2CH	C-7 47
H1	d	128.80	2.9	c1	e2, h1, l1	3CH	C-14 48
H2	s	127.93	16.1		e1, n2, h2	2C _{qua}	C-4 47
I1	s	127.62	15.9		e1, m2, j2/k1/k2	2C _{qua}	C-8 47
I2	d	127.44	LW = 0.8	f2	a1, i1	2CH	C-18 47
J1	s	126.65	15.8		d2, m1, j2/k1/k2?	3C _{qua}	C-8 48
J2	s	126.46	15.7		d2, n1, j2/k1/k2?	3C _{qua}	C-4 48
K1	s	124.02	2.8		a1, f1, g1, l2	2C _{qua}	C-15 47
K2	s	123.79	LW = 1.1		b1, e2, g2, i2	3C _{qua}	C-17 48
L1	d	123.75	3.9	d2		3CH	C-6 48
L2	d	123.43	4.0	e1		2CH	C-6 47
M1	t	36.89	LW = 0.7	g2, i2	b1, j2/k1/k2, n1	3CH ₂	C-1 48
M2	t	36.44	LW = 0.8	h1, l1	c1/c2, e2, j2/k1/k2, m1	3CH ₂	C-12 48
N1	t	36.32	LW = 0.9	i1, j1	a1, f2, j2/k1/k2, m2	2CH ₂	C-12 47
N2	t	34.46	LW = 0.9	g1, l2	f1, h2/i1, n2	2CH ₂	C-1 47
O1	t	27.14	3.6	j2, m1	c1/c2, h1, l1	3CH ₂	C-10 48
O2	t	26.63	3.6	k1, m2	d1, j1	2CH ₂	C-10 47
P1	t	25.81	4.1	h2, n2	b2, l2	2CH ₂	C-3 47
P2	t	25.68	3.6	k2, n1	a2, i2	3CH ₂	C-3 48

Tab. 18: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **47** und **48**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a1	7.38	d	2 H	14-H 47		f2	l2, j1, i1
a2	7.27	br. t	3 H	5-H 48	$J_{\text{F,5-H}} = J_{\text{5-H,6-H}} = 7.4$	d2	n1, m1

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	$J[\text{Hz}]$	COSY	COSY-LR
b1	7.15	d	13 H (b1+b2+c1+c2+d1)	15-H 48	$J_{14\text{-H},15\text{-H}} = 7.6$	c1	l1, i2(w), g2
b2	7.13	br. t		5-H 47	$J_{\text{F},5\text{-H}} = J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 7.0$	d1?, e1 (w)	n2, m2
c1	7.09	br. d		14-H 48			l1?, h1
c2	7.06	br. t		7-H 48		d2	m1/m2?
d1	7.06	br. t		7-H 47		e1 (w)	m1/m2?
d2	6.98	t	5 H (d2+e1)	6-H 48	$J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 7.6$		j2/k1/k2
e1	6.94	t		6-H 47	$J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 7.6$		j2/k1/k2, h2
e2	6.84	d	3 H	18-H 48	$J_{14\text{-H},18\text{-H}} = 1.7$	c1	l1, g2
f1	6.62	d	2 H	17-H 47	$J_{14\text{-H},17\text{-H}} = 8.1$	f2	l2, i1
f2	6.51	dd	2 H	18-H 47	$J_{14\text{-H},18\text{-H}} = 1.7$		j1
g1	4.59	d	2 H	1-H _{syn} 47	$J_{1\text{-Hsyn},1\text{-Hanti}} = 13.0$	l2	n2
g2	3.97	d	3 H	1-H _{anti} 48	$J_{1\text{-Hsyn},1\text{-Hanti}} = 12.7$	i2	n1
h1	3.84	d	10 H (h1+h2+i1+i2)	12-H _{anti} 48	$J_{12\text{-Hsyn},12\text{-Hanti}} = 13.7$	l1	
h2	3.83	d		3-H _{syn} 47	$J_{3\text{-Hsyn},3\text{-Hanti}} = 16.2$	n2	l2
i1	3.83	d		12-H _{syn} 47	$J_{12\text{-Hsyn},12\text{-Hanti}} = 13.0$	j1	
i2	3.80	d		1-H _{syn} 48			
j1	3.70	d	13 H (j1+j2+k1+k2+l1)	12-H _{anti} 47			
j2	3.69	d		10-H _{syn} 48			
k1	3.69	d		10-H _{syn} 47			
k2	3.69	d		3-H _{syn} 48			
l1	3.68	d		12-H _{syn} 48			
l2	3.54	d	2 H	1-H _{anti} 47			n2
m1	3.43	br. d	5 H (m1+m2)	10-H _{anti} 48	$J_{10\text{-Hsyn},10\text{-Hanti}} = 15.3$	j2	
m2	3.42	br. d		10-H _{anti} 47	$J_{10\text{-Hsyn},10\text{-Hanti}} = 15.6$	k1	
n1	3.33	br. d	5 H (n1+n2)	3-H _{anti} 48	$J_{3\text{-Hsyn},3\text{-Hanti}} = 15.9$	k2	
n2	3.32	br. d		3-H _{anti} 47			

^{19}F -NMR (376.50 MHz): $\delta = -117.24$ (3F, **48**), -118.61 (2F, **47**)

NMR-Spektren: h4418rit.001 (AM400: ^1H), rit56688_ne/2/3/4/5/6
(DRX400: ^{13}C /DEPT/ ^{19}F /HMQC/HMBC), rit56739_ne/2 (DRX400:
H,H-COSY-LR), mi201101.ser (AM400: H,H-COSY).

7.3.1.1.2 X-Brom-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (49) bzw. (50), X = 15, 17

Die Zuordnungsstrategie ist in Kap. 3.1.1.2 beschrieben.

Tab. 19: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **49** und **50**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	139.68		b	C-4 o. C-8
B	s	139.64		b?, e?, i/j?, l/n	C-13 o. C-4 o. C-8
C	s	139.63		b?, e?, i/j?, l/n	C-13 o. C-4 o. C-8
D	s	136.14		a, f, h, k	C-16
E	d	133.37	a	e, f, i/j	C-14
F	d	131.31	e	h, k	C-17
G	d	128.37	b		C-6
H	d	128.33	f	a, i/j	C-18
I	d	127.24	c	g, l/n, m/o	C-5
J	d	126.92	d	g	C-7
K	d	126.64	g	l/n, m/o	C-9
L	s	124.18		a, e, h, k	C-15
M	t	36.92	i, j	a, f, l/n	C-12
N	t	36.08	h, k	e, m/o	C-1
O	t	35.70	l, n	d, g, i/j	C-10
P	t	34.61	m, o	c, g, h, k	C-3

Tab. 20: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **49** und **50**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a	7.17	d	14-H	$J_{14\text{-H},18\text{-H}} = 1.8$	e(w), f, h(w), i/j, k(w)
b	7.16	t	6-H	$J_{5\text{-H},6\text{-H}} = J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 7.6$	c, d, g(w), n/l, m/o?
c	7.07	dt	5-H	$J_{5\text{-H},7\text{-H}} = J_{5\text{-H},9\text{-H}} = 1.5$	d, g, n/l, m/o
d	6.99	dt	7-H	$J_{7\text{-H},9\text{-H}} = 1.5$	g, n/l
e	6.93	d	17-H	$J_{17\text{-H},18\text{-H}} = 7.9$	f, h(w), k
f	6.84	dd	18-H		h, i/j
g	5.76	t	9-H		h(w), n/l, m/o
h	4.24	d	1-H _{syn}	$J_{1\text{-H}_{\text{syn}},1\text{-H}_{\text{anti}}} = 13.0$	k
i	3.79	m	12-H _{syn} oder 12-H _{anti}	$J_{12\text{-H}_{\text{syn}},12\text{-H}_{\text{anti}}} = 13.7$	
j	3.77	m	12-H _{syn} oder 12-H _{anti}		
k	3.75	d	1-H _{anti}		
l	3.53	m	10-H _{syn} oder 10-H _{anti}	$J_{10\text{-H}_{\text{syn}},10\text{-H}_{\text{anti}}} = 15.0$	
m	3.51	m	3-H _{syn} oder 3-H _{anti}	$J_{3\text{-H}_{\text{syn}},3\text{-H}_{\text{anti}}} = 15.4$	
n	3.48	m	10-H _{syn} oder 10-H _{anti}		
o	3.48	m	3-H _{syn} oder 3-H _{anti}		

NMR-Spektren: rit56734_ne/1/2/3/4 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}/\text{H},\text{H}-\text{COSY-LR}$).

7.3.1.1.3 X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (**69**) bzw. (**70**), X = 13, 15

In Lösung bei Raumtemperatur liegen die Isomere **69** und **70** im Verhältnis 3:2 vor (^1H - und ^{19}F -NMR). Die Zuordnungsstrategie ist in Kap. 3.1.1.3 beschrieben.

Tab. 21: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **69** und **70**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{C,F}}$ bzw. LW [Hz]	CHC	COL	I_{rel}	Zuordnung
A1	s	161.38	247.1		d2/e1	3C _{qua}	C-8 69
A2	s	160.39	246.2		b2, d1	2C _{qua}	C-8 70
B1	s	139.35	LW = 0.6		a2, h2, l2 o. l1 o. m1	2C _{qua}	C-11 70
B2	s	139.28	LW = 0.9		f1, i1, l1 o. l2 o. m1	3C _{qua}	C-11 69
C1	s	136.98	LW = 0.6		b1, e2, k2	2C _{qua}	C-14 70
C2	s	136.27	LW = 1.1		a1, f2, g1, n1	3C _{qua}	C-14 69
D1	d	134.76	3.2	a1	a1, f2, l1(w), m1 o. l1 o. l2	3CH	C-12 69
D2	d	132.63	LW = 0.8	e2	b1, e2(w), h2, n2(w)	2CH	C-16 70
E1	d	131.92	3.6	a2	g2	2CH	C-13 70
E2	d	130.41	4.6	b2	d1, j2	2CH	C-4 70
F1	d	130.24	3.8	b1	e2, n2	2CH	C-12 70
F2	s	129.11	18.8		g1, c2	3C _{qua}	C-3 69
G1	s	128.69	18.1		c2, i1	3C _{qua}	C-7 69
G2	d	128.31	4.7	d2	e1, h1	3CH	C-4 69
H1	d	128.10	4.6	e1	d2, k1	3CH	C-6 69
H2	d	127.97	LW = 1.0	f1	f1, g1, m2	3CH	C-15 69
I1	d	127.92	4.6	d1	b2, j1	2CH	C-6 70
I2	s	127.86	18.2		c1, i2	2C _{qua}	C-3 70
J1	s	126.72	18.3		c1, h2	2C _{qua}	C-7 70
J2	d	126.22	LW = 0.7	f2	a1, f2, i1, m1 o. l1 o. l2(w)	3CH	C-16 69
K1	s	125.42	3.7		f1, m2	3C _{qua}	C-13 69
K2	d	123.43	4.1	c1	c1	2CH	C-5 70
L1	d	123.05	4.1	c2	c2	3CH	C-5 69

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{C,F}}$ bzw. LW [Hz]	CHC	COL	I_{rel}	Zuordnung
L2	s	122.23	LW = 0.7		a2, i2	2C _{qua}	C-15 70
M1	t	38.21	1.0	g1, m2	f1, n1	3CH ₂	C-1 69
M2	t	36.91	≥ 0.4	i1, m1 o. l2	a1, f2, k1, l1 o. l2 o. m1	3CH ₂	C-10 69
N1	t	36.24	≥ 0.8	h2, n2	b1, e2(w)	2CH ₂	C-10 70
N2	t	35.15	≥ 0.7	g2, i2	a2, i2, j2	2CH ₂	C-1 70
O1	t	28.10	LW = 1.1	j1, l2 o. m1	d1, n2	2CH ₂	C-9 70
O2	t	27.82	≥ 0.7	k1, l1	e1, i1, m1 o. l1 o. l2	3CH ₂	C-9 69
P1	t	27.68	LW = 1.3	j2, k2	b2, i2, j2(w)	2CH ₂	C-2 70
P2	t	24.74	1.9	h1, n1	d2, g1(w), m2	3CH ₂	C-2 69

Tab. 22: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **69** und **70**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a1	7.35	t	3H	12-H 69	$J_{\text{F},12\text{-H}} = J_{12\text{-H},16\text{-H}} = 1.9$	f2	i1, m2(w)
a2	7.17	m	4H (a2+b1)	13-H 70			i2
b1	7.16	m		12-H 70			h2
b2	6.92	dt	2H	4-H 70	$J_{\text{F},4\text{-H}} = 7.1$, $J_{4\text{-H},6\text{-H}} = 1.8$	c1, d1	k2
c1	6.85	t	2H	5-H 70	$J_{4\text{-H},5\text{-H}} = J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 7.5$	d1	j1/j2
c2	6.81	t	11H (c2+d1+d2+e1)	5-H 69	$J_{4\text{-H},5\text{-H}} = J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 7.5$	e1, d2?	k1?
d1	6.78	m		6-H 70			
d2	6.74	m		4-H 69			
e1	6.72	m		6-H 69			l1/l2/m1
e2	6.26	d	2H	16-H 70	$J_{12\text{-H},16\text{-H}} = 1.4$	a2/b1	h2, i2, n2(w)
f1	5.89	d	3H	15-H 69	$J_{15\text{-H},16\text{-H}} = 7.8$	f2	g1, i1, m2
f2	5.84	dd	3H	16-H 69			g1(w), i1, m1/l2
g1	3.48	m	3H	1-H _{syn} 69	$J_{\text{F},1\text{-Hsyn}} = 0.2$ $J_{1\text{-Hsyn},1\text{-Hanti}} = -12.6$ $J_{1\text{-Hsyn},2\text{-Hsyn}} = 7.1$ $J_{1\text{-Hsyn},2\text{-Hanti}} = 0.9$ (iter. LW = 0.7)	n1, m2, h1	
g2	3.24	m	2H	1-H _{syn} 70	$J_{\text{F},1\text{-Hsyn}} = 1.2$ $J_{1\text{-Hsyn},1\text{-Hanti}} = -13.0$ $J_{1\text{-Hsyn},2\text{-Hsyn}} = 7.7$ $J_{1\text{-Hsyn},2\text{-Hanti}} = 10.5$ (iter. LW = 0.6)	k2, j2, i2	
h1	3.16	m	8H (h1+h2+i1)	2-H _{syn} 69		n1, m2	
h2	3.11	m		10-H _{anti} 70		n2	
i1	3.10	m		10-H _{syn} 69		l1, k1	

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
i2	3.01	m	2H	1-H _{anti} 70	$J_{\text{F},1-\text{Hanti}} = 0.5$ $J_{1-\text{Hanti},2-\text{Hsyn}} = 8.2$ $J_{1-\text{Hanti},2-\text{Hanti}} = 0.7$ (iter. LW = 0.6)	j2	
j1	2.82	m	7H (j1+j2+k1)	9-H _{syn} 70		n2, l2/m1	
j2	2.81	m		2-H _{syn} 70		k2	
k1	2.80	m		9-H _{syn} 69			
k2	2.48	m	18H (k2+l1+l2+m1+m2+n1+n2)	2-H _{anti} 70			
l1	2.44	m		9-H _{anti} 69			
l2	2.43	m		9-H _{anti} 70 o. 10-H _{anti} 69			
m1	2.43	m		10-H _{anti} 69 o. 9-H _{anti} 70			
m2	2.42	m		1-H _{anti} 69			
n1	2.38	m		2-H _{anti} 69			
n2	2.33	m		10-H _{syn} 70		l1/l2/m1	

Die chemischen Verschiebungen der Protonensignale a2, b1, d1, d2, e1, h1, h2, i1, i2, j1, j2, k1, k2, l1, l2, m1, m2, n1 und n2 wurden dem C,H-HETCOR-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.015 ppm).

Tab. 23: NOE-Liste von **69** und **70**

eingestrahlt bei	NOE beobachtet bei
a1	i1
b2	kein NOE
c1	kein NOE
e2	n2
f1	m2?
f2	kein NOE

^{19}F -NMR (188.31 MHz): $\delta = -105.31$ (2F, **70**), -108.24 (3F, **69**)

NMR-Spektren: ap151/2/3f.103 (AM400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT), ap161/2/3/4102.ser (AM400: CHC aliph./CHC arom./COL arom. C/COL aliph. C), f4159rit.001 (AC200: ^{19}F), au091102.ser (AM400: H,H-COSY-LR),

ap211101.ser (AM400: H,H-COSY), j1081/2/3/4/5/6/7.101 (AM400: NOE, eingestrahlt bei a1/b2/c1/e2/f1/f2/Nullspektrum).

7.3.1.1.4 X-Brom[2.2]metaparacyclophan (**67**) bzw. (**68**), X = 13, 15

Bei Raumtemperatur liegen *syn*- und *anti*-Isomer, **67** bzw. **68**, im Verhältnis 9:1 (¹H-NMR) vor. Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.1.1.4 beschrieben.

Tab. 24: ¹³C-NMR-Daten (100.61 MHz) von **67** und **68**

Signal	Multi.	δ(¹³ C)	HMQC	HMBC	I _{rel}	Zuordnung
A1	s	141.77		c1, h1, l1, l2	9C _{qua}	C-3 67
A2	s	141.21		f1, i1, k1, m1	9C _{qua}	C-11 67
B1	s	140.70		c1, i1, k1, o1	10C _{qua} (B1+B2)	C-7 67
B2	s	140.70		b1, n1		C-11 68
C1	s	138.85		b2, i2, k2, n2	1C _{qua}	C-7 68
C2	s	138.57		b2, j1, j2	1C _{qua}	C-3 68
D1	s	138.17		a2, e2, j1, j2	1C _{qua}	C-14 68
D2	s	137.70		a1, f1(w), f2, h1, l1, m2	9C _{qua}	C-14 67
E1	d	134.23	a1	f1(w), f2, i1, m1	9CH	C-12 67
E2	d	134.13	e2	a2, n1, n2	1CH	C-16 68
F1	d	132.91	g2	c1(w), d2/e1, k1, l1, l2, o1	9CH	C-8 67
F2	d	132.07	g1	d1, j2, n2	1CH	C-8 68
G1	d	131.39	b1	h2, j1	1CH	C-13 68
G2	d	129.51	a2	e2	1CH	C-12 68
H1	d	129.51	f1	h1, m2	9CH	C-15 67
H2	d	127.59	c2	g1, j2	1CH	C-4 68
I1	d	127.37	f2	a1, i1, m1	9CH	C-16 67
I2	d	127.28	b2		1CH	C-5 68
J1	d	127.05	c1	d2/e1	9CH	C-5 67
J2	d	125.50	d2	c1, g2, d2/e1, k1, o1	9CH	C-6 67
K1	s	125.28		a1, f1, h1, m2	9C _{qua}	C-13 67
K2	d	124.90	d1	n2	1CH	C-6 68
L1	d	124.76	e1	c1, d2/e1, g2, l1, l2	9CH	C-4 67
L2	s	123.97		b1, e2, j1	1C _{qua}	C-15 68
M1	t	38.43	h1, m2	f1	9CH ₂	C-1 67
M2	t	37.40	i1, m1	a1, f2	9CH ₂	C-10 67
N1	t	36.69	i2, n1?	e2	1CH ₂	C-10 68
N2	t	36.58	k1, o1	d2/e1, g2	9CH ₂	C-9 67
O1	t	36.47	k2?, n2		1CH ₂	C-9 68
O2	t	36.08	j2, o2		1CH ₂	C-2 68

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	HMQC	HMBC	I_{rel}	Zuordnung
P1	t	35.68	h2, j1		1CH ₂	C-1 68
P2	t	32.60	l1, l2	d2/e1, g2	9CH ₂	C-2 67

Tab. 25: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **67** und **68**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a1	7.34	d	9H	12-H 67	$J_{12-\text{H},16-\text{H}} = 1.7$	f2, i1, m2
a2	7.18	m	2H (a2+b1)	12-H 68		e2, i2
b1	7.16	m		13-H 68		j1
b2	7.02	t	1H	5-H 68	$J_{4-\text{H},5-\text{H}} = 7.5$ $J_{5-\text{H},6-\text{H}} = 7.5$	c2, d1
c1	6.94	t	10H (c1+c2)	5-H 67	$J_{4-\text{H},5-\text{H}} = 7.5$ $J_{5-\text{H},6-\text{H}} = 7.5$	d2/e1, l2, o1
c2	6.91	dt		4-H 68	$J_{4-\text{H},6-\text{H}} \geq 1.4$	g1, j2
d1	6.77	dt	19H (d1+d2+e1)	6-H 68		g1
d2	6.76	m		6-H 67		
e1	6.76	m		4-H 67		
e2	6.18	d	1H	16-H 68	$J_{12-\text{H},16-\text{H}} = 1.4$	i2(w), n1, j1
f1	5.83	d	9H	15-H 67	$J_{15-\text{H},16-\text{H}} = 7.8$	h1, i1, m2
f2	5.76	d	9H	16-H 67		h1, i1, m1
g1	5.57	t	1H	8-H 68	$J_{4-\text{H},8-\text{H}} = 1.8$ $J_{6-\text{H},8-\text{H}} = 1.8$	o2
g2	5.48	t	9H	8-H 67	$J_{4-\text{H},8-\text{H}} = 1.8$ $J_{6-\text{H},8-\text{H}} = 1.8$	d2/e1, k1(w), l2, o1
h1	3.42	ddd	9H	1-H _{syn} 67	$J_{1-\text{Hsyn},1-\text{Hanti}} = -12.7$ $J_{1-\text{Hsyn},2-\text{Hsyn}} = 7.2$ $J_{1-\text{Hsyn},2-\text{Hanti}} = 0.9$ (iter. LW = 1.0)	l1, l2, m2
h2	3.29	ddd	1H	1-H _{syn} 68	$J_{1-\text{Hsyn},1-\text{Hanti}} = -13.0$ $J_{1-\text{Hsyn},2-\text{Hsyn}} = 10.8$ $J_{1-\text{Hsyn},2-\text{Hanti}} = 7.6$	j1, j2(w), o2
i1	3.07	m	10H (i1+i2)	10-H _{syn} 67	$J_{10-\text{Hsyn},10-\text{Hanti}} = -12.4$ $J_{10-\text{Hsyn},9-\text{Hsyn}} = 7.6$ $J_{10-\text{Hsyn},9-\text{Hanti}} = 0.6$ (iter. LW = 1.4)	k1, m1, o1
i2	3.07	m		10-H _{anti} 68	$J_{10-\text{Hsyn},10-\text{Hanti}} = -12.4$ $J_{10-\text{Hanti},9-\text{Hsyn}} = 7.7$ $J_{10-\text{Hanti},9-\text{Hanti}} = 0.5$ (iter. LW = 0.9)	n1
j1	2.97	m	1H	1-H _{anti} 68	$J_{1-\text{Hanti},2-\text{Hsyn}} = 7.8$ $J_{1-\text{Hanti},2-\text{Hanti}} = 0.6$ (iter. LW = 1.1)	j2(w), n1
j2	2.80	m	11H (j2+k1+k2)	2-H _{anti} 68	$J_{2-\text{Hsyn},2-\text{Hanti}} = -13.0$	o2

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
k1	2.78	m		9- H_{anti} 67	$J_{9\text{-Hsyn},9\text{-Hanti}} = -13.0$ $J_{9\text{-Hanti},10\text{-Hanti}} = 7.2$	m1, o1, d2/e1
k2	2.76	m		9- H_{anti} 68	$J_{9\text{-Hsyn},9\text{-Hanti}} = -13.0$ $J_{9\text{-Hanti},10\text{-Hsyn}} = 7.3$	
l1	2.66	ddd	18H (l1+l2)	2- H_{anti} 67	$J_{2\text{-Hsyn},2\text{-Hanti}} = -13.0$ $J_{2\text{-Hanti},1\text{-Hanti}} = 7.0$	l2, m2, d2/e1
l2	2.59	m		2- H_{syn} 67	$J_{2\text{-Hsyn},1\text{-Hanti}} = 11.3$	m2
m1	2.46	m	19H (m1+m2+n1)	10- H_{anti} 67	$J_{10\text{-Hanti},9\text{-Hsyn}} = 11.1$	o1
m2	2.44	m		1- H_{anti} 67		
n1	2.38	m		10- H_{syn} 68	$J_{10\text{-Hsyn},9\text{-Hsyn}} = 11.3$	n2
n2	2.20	m	11H (n2+o1+o2)	9- H_{syn} 68		
o1	2.19	m		9- H_{syn} 67		d2/e1(w)
o2	2.19	m		2- H_{syn} 68		

Die Signale der Brückenprotonen wurden iterativ analysiert (R-Faktor = 1.9 %) (**Abb. 17**, Kap. 3.1.1.4).

NMR-Spektren: rit56389_ne/1/2/3/4/5/6 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT/H,H-COSY-LR/HMQC/HMBC).

7.3.1.1.5 X-Brom-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (**40**) bzw. (**41**), X = 13, 15

Die Metaparacyclophan-1,9-diene **40** und **41** liegen in Lösung im Verhältnis 3:1 (aus ^1H - und ^{19}F -NMR) vor. Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.1.1.5 beschrieben.

Tab. 26: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **40** und **41**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{C,F}}$ bzw. LW [Hz]	CHC	COL	I_{rel}	Zuordnung
A1	s	159.46	258.0		f2/g1	3 C_{qua}	C-8 40
A2	s	157.82	258.4		d2	1 C_{qua}	C-8 41
B1	s	141.52	LW = 1.3		b1?, h1/h2?, j1?	>3 C_{qua} *	C-11 40
B2	s	141.52			b1(w)?, h1/h2?, j1?		C-14 41

* Die Signale B1 und B2 liegen übereinander. Auch bei Zugabe von zwei Tropfen C_6D_6 zur Probenlösung ist keine Separierung der Signale möglich.

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{C,F}}$ bzw. LW [Hz]	CHC	COL	I_{rel}	Zuordnung
C1	s	139.35	LW = 0.7		i1	1C _{qua}	C-11 41
C2	s	138.66	LW = 0.7		a1(w), g2, j2	3C _{qua}	C-14 40
D1	d	136.74	LW = 1.0	c2	j1	3CH	C-1 40
D2	d	134.99	LW = 0.8	c1	a1, c1/c2, j2	3CH	C-10 40
E1	d	134.75	LW = 0.8	d1		1CH	C-10 41
E2	d	134.43	LW = 0.8	b2	b1(w)?, b2(w)?	1CH	C-1 41
F1	d	134.34	4.2	a1	a1(w)	3CH	C-12 40
F2	d	133.70	LW = 0.7	i2	a2(w)?, i2	1CH	C-16 41
G1	d	131.72	LW = 0.8	j1	c1/c2, j1/j2	3CH	C-15 40
G2	d	131.09	1.2	h1	g1, h1/h2	3CH	C-9 40
H1	d	130.86	1.4	h2		1CH	C-241
H2	d	130.67	4.9	d2	d2(w), e1	1CH	C-4 41
I1	d	130.57	4.7	b1		1CH	C-13 41
I2	d	130.29	≥ 0.6	g2	g2, f2	3CH	C-240
J1	d	130.07	1.1	i1		1CH	C-9 41
J2	d	129.83	LW = 0.8	j2	a1, c1/c2(w), j2	3CH	C-16 40
K1	d	129.68	4.6	f2	f2/g1	3CH	C-4 40
K2	d	129.62	4.7	g1	f2/g1	3CH	C-6 40
L1	d	129.47	4.7	e1	d2	1CH	C-6 41
L2	d	128.38	4.9	a2	i2	1CH	C-12 41
M1	s	126.50	19.4		c1, f1	3C _{qua}	C-7 40
M2	s	126.15	19.3		d1	1C _{qua}	C-7 41
N1	s	126.13	19.7		c2, f1	3C _{qua}	C-3 40
N2	s	125.09	19.3		b2(w)	1C _{qua}	C-3 41
O1	s	124.30	5.1		j1	3C _{qua}	C-13 40
O2	s	122.71	LW = 0.7		a2/b1	1C _{qua}	C-15 41
P1	d	121.47	4.1	f1	f1	3CH	C-5 40
P2	d	121.10	4.0	e2	e2(w)	1CH	C-5 41

Zuordnung der ^{13}C -Signale H2 und L1 bzw. der ^1H -Signale d2 und e1 ist unsicher. Die Unterscheidung dieser Signale beruht auf den schwach entschirmenden Effekt des Bromatoms in Position-15 auf C-4 bzw. 4-H relativ zu C-6 bzw. 6-H (vgl. Verbindungen **68** und **70**, Kap. 7.3.1.1.4 bzw. Kap. 7.3.1.1.3).

Tab. 27: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **40** und **41**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY
a1	7.42	m	3H	12-H 40		c1/c2, j1/j2
a2	7.22	m	2H (a2+b1)	12-H 41		b1?
b1	7.20	m		13-H 41		

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY
b2	7.11	m	7H (b2+c1+c2)	1-H 41		h2
c1	7.09	m		10-H 40		h1
c2	7.09	m		1-H 40		g2
d1	7.03	m (\approx br. dt)	1H	10-H 41	$J_{9\text{-H},10\text{-H}} = 9.9$	i1
d2	6.97	m	1H	4-H 41		e2/f1(w)
e1	6.82	m	5H (e1+e2+f1)	6-H 41		
e2	6.82	m		5-H 41		g1?
f1	6.82	m		5-H 40		
f2	6.76	m	6H (f2+g1)	4-H 40		
g1	6.74	m		6-H 40		
g2	6.62	m (\approx br. d)	7H (g2+h1+h2)	2-H 40	$J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 9.9$	
h1	6.58	m (\approx br. d)		9-H 40	$J_{9\text{-H},10\text{-H}} \approx 10.0$	
h2	6.58	m (\approx br. d)		2-H 41	$J_{1\text{-H},2\text{-H}} \approx 10$	
i1	6.52	m (\approx br. d)	1H	9-H 41		
i2	6.36	m (\approx br. t)	1H	16-H 41		
j1	6.27	m (\approx s)	6H (j1+j2)	15-H 40		
j2	6.27	m (\approx s)		16-H 40		

Chemische Verschiebungen der Signale a2, b1, b2, c1, c2, d2, e1, e2, f1, f2 und g1 wurden dem C,H-HETCOR-Spektrum entnommen (Fehler $\leq 0.01\text{ppm}$).

^{19}F -NMR (376.50 MHz): $\delta = -85.59$ (1F, **41**), -89.69 (3F, **40**)

NMR-Spektren: rit56416_ne/1/2 (DRX400: $^1\text{H}/^{19}\text{F}$), ju172/3f.101 (AM400: ^{13}C /DEPT), ju181/2/3102.ser (AM400: H,H-COSY/CHC/COL).

7.3.1.2 Bromierte Paracyclophane

7.3.1.2.1 5-Brom-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**42**)

Die Zuordnung der Signale von **42** erfolgt mit den in Kap. 3.1.2.1 beschriebenen Experimenten.

Tab. 28: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **42**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	CHC	COL	Zuordnung
A	s	137.83		e, m/n	C-7
B	s	135.65		d, g	C-16
C	s	135.56		b/c, j/k	C-13
D	s	134.35		f	C-4
E	d	133.12	a	f, m/n	C-6
F	d	132.00	e		C-9
G	d	129.80	g	d, g, j/k	C-18
H	d	129.51	c	b, c	C-15
I	d	129.40	d	g, j/k	C-14
J	d	128.95	f	a, m/n	C-8
K	d	127.79	b	b, c	C-17
L	s	123.89		e	C-5
M	t	38.42	j, k		C-12
N	t	37.75	i, l		C-1
O	t	37.55	m, n		C-10
P	t	37.26	h, o		C-3

Tab. 29: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **42**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a	7.07	d	4H (a+b+c+d)	6-H		f, m/n	o(w)
b	7.06	ddd		17-H	$J_{\text{H,H}} = 0.6$	c, g	i
c	7.03	dd		15-H	$J_{15\text{-H},17\text{-H}} = 1.9$	d	
d	6.99	dd		14-H	$J_{14\text{-H},15\text{-H}} = 7.8$	g	
e	6.96	dd	1H	9-H	$J_{8\text{-H},9\text{-H}} = 7.9$ $J_{\text{H,H}} = 0.8$	f, o	o, m/n
f	6.83	dd	2H (f+g)	8-H	$J_{6\text{-H},8\text{-H}} = 1.9$	m/n	h
g	6.81	dd		18-H	$J_{17\text{-H},18\text{-H}} \geq 6.7$ $J_{14\text{-H},18\text{-H}} = 1.9$	j/k	j/k
h	4.22	d	1H	3- H_{syn}	$J_{3\text{-H}_{\text{syn}},3\text{-H}_{\text{anti}}} = 14.9$	o	i, l
i	3.87	d	1H	1- H_{syn}	$J_{1\text{-H}_{\text{syn}},1\text{-H}_{\text{anti}}} = 15.1$	l	o
j	3.80	s	2H (j+k)	12- H_{syn} o. 12- H_{anti}			
k	3.80	s		12- H_{anti} o. 12- H_{syn}			
l	3.77	d	3H (l+m+n)	1- H_{anti}			c?, o
m	3.75	s		10- H_{syn} o. 10- H_{anti}			
n	3.75	s		10- H_{anti} o. 10- H_{syn}			
o	3.65	d	1H	3- H_{anti}			

Chemische Verschiebung der Signale a und b wurden aus dem C,H-HETCOR-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

Tab. 30: NOE-List von **42**

eingestrahlt bei	NOE beobachtet bei
a,b	g, i, m/n
c, d	j/k, l, m/n
e	o
h	kein NOE
i	kein NOE
j, k, l	c, d, g
m, n	a, f
o	e

NMR-Spektren: rit56734_ne/1/2/3/4 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}/\text{H},\text{H}-\text{COSY}-\text{LR}$), au281/2/3/4103.ser (AM400: $\text{H},\text{H}-\text{COSY}/\text{CHC arom.}/\text{CHC aliph.}/\text{COL arom. C}$), se181/2/3/4/5/6/7/8/9.117 (AM400: NOE, eingestrahlt bei a,b/c,d/e/h/i/j,k,l/m,n/o/Nullspektrum), rit56900_ne/1/2/3 (DRX400: Gemisch **42** u. **86**; $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}$).

7.3.1.2.2 5-Brom-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**43**)-(46), X = 14, 15, 17, 18

Untersucht wurde ein 5:8:4:6-Gemisch (aus ^1H - und ^{19}F -NMR) der Isomere pseudo-*para* **43**, pseudo-*meta* **44**, pseudo-*gem* **45** und pseudo-*ortho* **46**. Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.1.2.2 beschrieben.

Tab. 31: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **43-46**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{F,C}}$ [Hz]	CHC	COL	HMBC	Zuordnung
A1	s	160.11	246.1		b3	b3, f4, g2, n4	C-17 45
A2	s	159.88	244.8		d2	d2, f2, h1/h2, n2	C-14 43
A3	s	159.67	245.7		b2	b2, f1, h4, n1	C-15 44
A4	s	158.98	245.2		b4/c1	b4/c1, e4, h1/h2, n3	C-18 46
B1	s	138.40	7.6		b4/c1		C-16 46
B2	s	138.33	7.5		d2	i1?	C-16 43

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{F,C}}$ [Hz]	CHC	COL	HMBC	Zuordnung
B3	s	138.31	≈ 7.6		b2	i1?	C-13 44
B4	s	138.14	7.4		b3		C-13 45
C1	s	137.90			c2	c2	C-7 43
C2	s	137.70			b4/c1	b4/c1	C-7 44
C3	s	137.51			b1	b1	C-7 45
C4	s	137.15			c3	c3	C-7 46
D1	s	134.37			a3, d1	g3	C-4 43
D2	s	134.22			a4, e2	h3, e2	C-4 44
D3	s	134.18			a1, c4	g4	C-4 46
D4	s	134.03			a2?, d4	g1, d4	C-4 45
E1	d	133.23		a4	a4, e2	e2	C-6 44
E2	d	133.15		a3	d1		C-6 43
E3	d	132.41		a2	a1/a2, d4	d4	C-6 45
E4	d	131.80		c3	c3	g4	C-9 46
F1	d	131.76		b1		g1	C-9 45
F2	d	131.72		a1	a1/a2?, c4?	g3?	C-6 46
F3	d	131.71		c2	a1/a2?, c4?	g3?	C-9 43
F4	d	131.37	4.4	d2	b4/c1?	h1/h2?, n2	C-18 43
G1	d	131.35	4.3	b4	b4/c1?	h1/h2?, n3	C-14 46
G2	d	131.23	4.3	b3		g2	C-15 45
G3	d	130.37		c1	b4/c1	h3	C-9 44
G4	d	130.04	4.6	b2		h4, n1	C-17 44
H1	d	129.05		e2	a4, e2	a4, c1	C-8 44
H2	d	128.87		c4	a1/a2, c4	a1/a2	C-8 46
H3	d	128.75		d4	a1/a2		C-8 45
H4	d	127.36		d1	a3	a3	C-8 43
I1	d	125.69	3.2	f3	f1/f2	f1/f2	C-18 44
I2	d	125.09	3.2	e1	e4?	e4	C-15 46
I3	d	125.06	3.6	e3	e3?, f4	f4	C-14 45
I4	s	124.30			c2/c3	g3, m3, c2	C-5 43
J1	d	123.70	3.0	d3	f1/f2	i1?, m2?, f1/f2?, b4/c1?	C-17 43
J2	s	123.69			b4/c1?, c2/c3?	g4?, h3?, i1?, m2?, f1/f2?, b4/c1?	C-5 44 o. 46
J3	s	123.69			b4/c1?, c2/c3?	g4?, h3?, i1?, m2?, f1/f2?, b4/c1?	C-5 46 o. 44
J4	s	123.13	14.3		e1/d4	n3, h1/h2, e4	C-13 46
K1	s	123.00			b1	g1, m4	C-5 45
K2	s	122.93	14.3		e3	g2, n4, f4	C-16 45
K3	s	122.52	14.5		d3	h1/h2, n2, d3?	C-13 43
K4	s	122.40	14.3		f3	n1, f3, f1/f2	C-16 44
L1	d	116.17	22.9	f2	d3	d3	C-15 43
L2	d	116.12	22.4	f1	f3	f3	C-14 44
L3	d	116.04	23.5	f4	e3	e3	C-18 45
L4	d	114.90	23.4	e4	d4/e1, e4(w)	e1	C-17 46

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{F,C}}$ [Hz]	CHC	COL	HMBC	Zuordnung
M1	t	37.80		h3 u. l4 o. i3-l3		c1?, f3?, f1/f2?, h4?, n1?	C-3 44
M2	t	37.80	≈ 1.6	i3-l3 o. h3 u. l4		c1?, f3?, f1/f2?, h4?, n1?	C-12 44
M3	t	37.74	1.8	i3-l3		f4	C-12 45
M4	t	37.51		i3-l3			C-10 45
N1	t	37.36		i3-l3			C-10 44
N2	t	≈ 37.36		g4, m2			C-3 46
N3	t	37.19	1.8	i2, i3-l3		e1, e4, g4	C-1 46
N4	t	37.04		i1, m1		f1/f2?, i1?, g3?	C-1 43
O1	t	37.04	≈ 1.7	g3, m3		f1/f2?, i1?, g3?	C-3 43
O2	t	36.94		i3-l3		d1, h1/h2, n2	C-10 43
O3	t	36.88		i3-l3		n3	C-10 46
O4	t	36.28		g1, m4		b1, g2, n4	C-3 45
P1	t	30.60	2.8	h4, n1		b2, h3, l4	C-1 44
P2	t	30.29	3.0	h1 o. h2, n2		d2	C-12 43
P3	t	29.45	3.4	h2 o. h1, n3		b4/c1	C-12 46
P4	t	29.28	3.2	g2, n4		b3, g1, m4	C-1 45

Tab. 32: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **43-46**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a1	7.17	d	6-H 46		c4
a2	7.16	d	6-H 45		d4
a3	7.15	d	6-H 43		d1
a4	7.14	d	6-H 44		e2, l4(w)
b1	7.12	dd	9-H 45	$J_{9\text{-H},?-\text{H}} = 1.1$	m4, d4
b2	7.07	t	17-H 44	$J_{\text{F},17\text{-H}} = J_{17\text{-H},18\text{-H}} = 7.9$	h4(w), n1, f3
b3	7.06	dt	15-H 45	$J_{\text{F},15\text{-H}} = J_{14\text{-H},15\text{-H}} = 7.9$	g2(w), n4, e3
				$J_{15\text{-H},?-\text{H}} \geq 0.8$	
b4	7.03	t	14-H 46	$J_{\text{F},14\text{-H}} = 8.0$	h1/h2(w)?
c1	7.03	d	9-H 44		h1/h2(w)?
c2	6.98	d	9-H 43		m3, d1
c3	6.98	d	9-H 46		m2
c4	6.95	dd	8-H 46	$J_{8\text{-H},9\text{-H}} = 8.0$ $J_{6\text{-H},8\text{-H}} = 1.6$	g4(w)
d1	6.93	br. d	8-H 43	$J_{8\text{-H},9\text{-H}} \approx 8.1$	g3(w)
d2	6.88	t	18-H 43	$J_{\text{F},18\text{-H}} = J_{17\text{-H},18\text{-H}} = 7.8$	h1/h2(w), n2, d3
d3	6.85	dd	17-H 43		h1/h2(w), i1, m1(w), f1/f2
d4	6.82	dd	8-H 45	$J_{8\text{-H},9\text{-H}} = 8.0$	g1(w)
e1	6.81	dd	15-H 46	$J_{14\text{-H},15\text{-H}} = 7.7$	h1/h2(w), i2(w), e4
e2	6.79	dd	8-H 44	$J_{8\text{-H},9\text{-H}} = 7.7$ $J_{6\text{-H},8\text{-H}} = 1.8$	h3(w)

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
e3	6.75	dd	14-H 45		g2(w), f4
e4	6.72	dd	17-H 46	$J_{F,17-H} = 10.9$ $J_{15-H,17-H} = 1.8$	i2, n3(w)
f1	6.67	dd	14-H 44	$J_{F,14-H} \approx 11.0$	
f2	6.67	dd	15-H 43	$J_{F,15-H} \approx 11.2$	
f3	6.58	dd	18-H 44	$J_{14-H,18-H} = 1.7$	h4, f1/f2
f4	6.52	dd	18-H 45	$J_{F,18-H} = 10.9$ $J_{14-H,18-H} = 1.7$	n4(w)
g1	4.39	d	3-H _{syn} 45	$J_{3-H_{syn},3-H_{anti}} = 15.8$	g2, m4, n4
g2	4.25	d	1-H _{syn} 45	$J_{1-H_{syn},1-H_{anti}} = 14.8$	m4, n4
g3	4.24	d	3-H _{syn} 43	$J_{3-H_{syn},3-H_{anti}} = 14.7$	i1, m1, m3
g4	4.18	d	3-H _{syn} 46	$J_{3-H_{syn},3-H_{anti}} = 14.8$	i2, m2
h1	4.09	d	12-H _{syn} 43 o. 46		
h2	4.09	d	12-H _{syn} 46 o. 43		
h3	4.03	d	3-H _{syn} 44	$J_{3-H_{syn},3-H_{anti}} = 15.0$	b4/c1(w), l4, n1
h4	3.98	d	1-H _{syn} 44	$J_{1-H_{syn},1-H_{anti}} = 15.3$	l4, n1
i1	3.85	d	1-H _{anti} 43	$J_{1-H_{syn},1-H_{anti}} = 15.4$	f1/f2(w), m1, m3
i2	3.78	d	1-H _{syn} 46	$J_{3-H_{syn},3-H_{anti}} = 15.3$	b4/c1(w)
i3-l3	3.78-3.73	m	1-H _{anti} 46 , 10-H _{syn} u. 10-H _{anti} 43-46 12-H _{syn} u. 12-H _{anti} 44, 45		
l4	3.70	d	3-H _{anti} 44		b4/c1, n1
m1	3.69	d	1-H _{syn} 43		f1/f2
m2	3.65	d	3-H _{anti} 46		
m3	3.62	d	3-H _{anti} 43		
m4	3.59	d	3-H _{anti} 45		n4
n1	3.56	d	1-H _{anti} 44		f1/f2(w)
n2	3.47	d	12-H _{anti} 43	$J_{12-H_{syn},12-H_{anti}} = 14.7$	f1/f2(w), h1/h2
n3	3.39	dd	12-H _{anti} 46	$J_{F,12-H_{anti}} = 1.6$ $J_{12-H_{syn},12-H_{anti}} = 14.7$	b4/c1, h1/h2
n4	3.36	d	1-H _{anti} 45		

Tab. 33: ^{19}F -NMR-Daten (376.50 MHz) von **43-46**

Signal	$\delta(^{19}\text{F})$	Multi.	LW [Hz]	Integral	Zuordnung	F,H-HETCOR (DPX200)
α	-116.81	s	4	4F	45	b3, f4
β	-117.78	s	15	8F	44	b2, f1
γ	-118.92	s	29	5F	43	d2?, f2
δ	-119.19	s	19	6F	46	b4, e4

NMR-Spektren: rit56855_ne/1/2/3/4/6 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}/^{19}\text{F}/\text{H},\text{H}-\text{COSY-LR}$), rit56931_ne/2 (DRX400: HMBC), dc231/2/3109.ser (AM400: CHC arom./CHC aliph./COL), rit57648_ne/4 (DPX200: F,H-HETCOR).

7.3.1.2.3 4-Brom-X-fluor[2.2]paracyclophan (**64**)-(66), X = 12, 13, 16

Untersucht wurde ein Isomerengemisch von **64** (pseudo-*para*-Isomer), **65** (pseudo-*meta*-Isomer) und **66** (pseudo-*ortho*-Isomer) im Verhältnis 2:5:2 (^1H - u. ^{19}F -NMR). Das pseudo-*geminale*-Isomer ist bei dieser Reaktion nicht entstanden (siehe Kap. 2.1.2). Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.1.2.3 beschrieben.

Tab. 34: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **64**, **65** und **66**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{F,C}}$ [Hz]	CHC	COL	I_{rel}	Zuordnung
A1	s	161.61	245.9		a1, f2	5C _{qua}	C-13 65
A2	s	161.41	245.1		e2/e1	2C _{qua}	C-12 64
A3	s	161.07	245.8		c1	2C _{qua}	C-16 66
B1	s	143.04	7.4		c1	2C _{qua}	C-14 66
B2	s	142.38	7.1		a1	5C _{qua}	C-11 65
B3	s	142.00	7.0		e2/e1	2C _{qua}	C-14 64
C1	s	141.85			d1	2C _{qua}	C-6 66
C2	s	141.66			d2/d3	2C _{qua}	C-6 64
C3	s	140.77			b1/b2	5C _{qua}	C-6 65
D1	s	139.43			c3/c2, h2, h3	5C _{qua}	C-3 65
D2	s	138.50			b1/b2, d2/d3, g1	2C _{qua}	C-3 64
D3	s	138.39			a2, e1, g2	2C _{qua}	C-3 66
E1	d	137.53		d3	b1/ b2, d2/d3, i3	2CH	C-5 64
E2	d	136.76		c2 o. c1	c2/c3, k1/ j3	5CH	C-5 65
E3	d	135.56	6.3	c1 o. c2	h1	2CH	C-12 66
F1	d	135.00		d1	n1/ m3, g2	2CH	C-8 66
F2	d	134.49		d2	n1/ m3, g1	2CH	C-8 64
F3	d	134.37	6.0	e2	g3	2CH	C-16 64
G1	d	133.51	1.3	a2	e1	2CH	C-5 66
G2	d	131.84		e1	a2	2CH	C-7 66
G3	d	131.17		c3	c2/c3, m1/m2?	5CH	C-7 65
H1	d	130.93	6.6	a1	a1(w), l3?, h3	5CH	C-15 65
H2	d	130.92	1.6	b1	h2	5CH	C-8 65
H3	d	128.49	1.6	b2	d3	2CH	C-7 64
I1	d	128.10	2.8	e3	b3	2CH	C-13 66
I2	s	127.59			b1/b2	5C _{qua}	C-4 65

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{F,C}}$ [Hz]	CHC	COL	I_{rel}	Zuordnung
I3	d	127.36	2.7	f1	f2, l1/k3?	5CH	C-16 65
J1	s	126.76			d2, n1/m3	2C _{qua}	C-4 64
J2	s	126.61			d1, n1/m3	2C _{qua}	C-4 66
J3	s	125.57	17.9		e3	2C _{qua}	C-11 66
K1	s	125.46	18.1		f1, h3	5C _{qua}	C-14 65
K2	d	125.30	2.7	a3	f3	2CH	C-15 64
K3	s	125.28	18.2		a3	2C _{qua}	C-11 64
L1	d	122.09	22.3	f3	a3, i1/i2	2CH	C-13 64
L2	d	121.50	21.9	f2	f1, k3/l1	5CH	C-12 65
L3	d	117.61	21.6	b3	e3	2CH	C-15 66
M1	t	35.51	≥ 0.6	g2, n1 o. m3	d1	2CH ₂	C-2 66
M2	t	35.47	≥ 0.7	g1, n1 o. m3	d2	2CH ₂	C-2 64
M3	t	34.57	1.7	l1, k3	f1, f2	5CH ₂	C-10 65
N1	t	34.44	1.0	h2, l2	b1	5CH ₂	C-2 65
N2	t	34.33	≥ 0.5	m1 o. m2, k1 o. j3	c2/c3	5CH ₂	C-9 65
N3	t	33.52	0.9	m1 o. m2, i3	b2, d3?	2CH ₂	C-9 64
O1	t	33.36	1.0	j1, k2	a2, e1/e2(w)?	2CH ₂	C-9 66
O2	t	32.68	1.7	i1 o. i2?, j2 o. j3 o. k1	a3?, b3?, f3?	2CH ₂	C-1 66 o. 64
O3	t	32.67	1.7	i1 o. i2?, j2 o. j3 o. k1	a3?, b3?, f3?	2CH ₂	C-1 66 o. 64
P1	t	30.31	≥ 0.6	h1, n3	c1	2CH ₂	C-10 66
P2	t	29.35	0.9	g3, n2	e1/e2	2CH ₂	C-10 64
P3	t	28.14	LW	h3, l3	a1	5CH ₂	C-1 65

Tab. 35: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **64**, **65** und **66**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a1	7.14	t	5H	15-H 65	$J_{\text{F},15-\text{H}} = 8.0$ $J_{15-\text{H},16-\text{H}} = 8.0$	f1	l3, h3
a2	6.96	m	4H (a2+a3)	5-H 66			
a3	6.95	dd		15-H 64	$J_{15-\text{H},16-\text{H}} = 7.6$ $J_{13-\text{H},15-\text{H}} = 1.8$	f3, e2	
b1	6.89	dd	7H (b1+b2)	8-H 65	$J_{\text{F},8-\text{H}} = 3.1$ $J_{7-\text{H},8-\text{H}} = 8.3$	c3	l2, h2
b2	6.89	m		7-H 64		d2	
b3	6.65	dd	2H	15-H 66	$J_{\text{F},15-\text{H}} = 11.5$ $J_{13-\text{H},15-\text{H}} = 1.8$	e3	i1/i2, n3
c1	6.50	m	18H (c1+c2+c3+ d1+d2+d3)	12-H 66			
c2	6.49	m		5-H 65			
c3	6.48	m		7-H 65			
d1	6.45	m		8-H 66		e1	n1/m3
d2	6.43	m		8-H 64			n1/m3, g1
d3	6.43	m		5-H 64			m1/m2

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	$J[\text{Hz}]$	COSY	COSY-LR
e1	6.39	m	6H (e1+e2+e3)	7-H 66			
e2	6.38	t		16-H 64	$J_{\text{F},16-\text{H}} = 8.1$		n2, g3(w)
e3	6.35	dd		13-H 66	$J_{12-\text{H},13-\text{H}} = 7.8$	c1/c2	
f1	6.31	dd	5H	16-H 65	$J_{15-\text{H},16-\text{H}} = 7.8$ $J_{12-\text{H},16-\text{H}} = 1.8$	f2	k3/l1
f2	5.95	dd	5H	12-H 65	$J_{\text{F},13-\text{H}} = 11.0$ $J_{13-\text{H},15-\text{H}} = 1.8$		l3, k3/l1
f3	5.89	dd	2H	13-H 64	$J_{\text{F},13-\text{H}} = 11.0$		j2/j3/k1
g1	3.48	m	18H (g1+g2+ g3+h1+h2+h3)	2-H _{syn} 64			
g2	3.43	m		2-H _{syn} 66			
g3	3.39	m		10-H _{syn} 64			
h1	3.37	m		10-H _{syn} 66			
h2	3.35	m		2-H _{syn} 65			c1 o. c2
h3	3.24	m		1-H _{syn} 65			
i1	≈ 3.13	m	$\approx 46\text{H}$ (i1+i2+ i3+j1+j2+j3+ k1+k2+k3+l1+ l2+l3+m1+m2)	1-H _{syn} 66 o. 1-H _{anti} 64			
i2	≈ 3.08	m		1-H _{syn} 66 o. 1-H _{anti} 64			
i3	3.06	m		9-H _{syn} o. 9-H _{anti} 64			
j1	3.03	m		9-H _{syn} o. 9-H _{anti} 66			
j2	2.98	m		1-H _{anti} 66 o. 1-H _{syn} 64			
j3	2.98	m		1-H _{syn} 64 o. 1-H _{anti} 66 o. 9-H _{syn} o. 9-H _{anti} 65			
k1	2.97	m		1-H _{syn} 64 o. 9-H _{syn} o. 9-H _{anti} 65 o. 1-H _{anti} 66			
k2	2.95	m		9-H _{syn} o. 9-H _{anti} 66			
k3	2.94	m		10-H _{syn} o. 10-H _{anti} 65			
l1	2.94	m		10-H _{syn} o. 10-H _{anti} 65			
l2	2.93	m		2-H _{anti} 65			
l3	2.90	m		1-H _{anti} 65			
m1	2.89	m		9-H _{syn} o. 9-H _{anti} 65 o. 64			
m2	2.89	m		9-H _{syn} o. 9-H _{anti} 65 o. 64			
m3	2.78	m	4H (m3+n1)	2-H _{anti} 66 o. 64			
n1	2.78	m		2-H _{anti} 66 o. 64			
n2	2.66	m	4H (n2+n3)	10-H _{anti} 64			
n3	2.62	m		10-H _{anti} 66			c1/c2

Chemische Verschiebungen der Protonen wurden aus C,H-HETCOR-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

Tab. 36: ^{19}F -NMR-Daten (188.31 MHz) von **64-66**

Signal	$\delta(^{19}\text{F})$	Multi.	Integral	Zuordnung	F,H-HETCOR
α	-111.82	s	5F	65	a1, f2
β	-113.36	s	2F	66	b3, c1
γ	-113.56	s	2F	64	e2, f3

NMR-Spektren: ju031/3f.104 (AM400: ^1H /DEPT), mi212f.110 (AM400: ^{13}C), f5176rit.002 (AC200: ^{19}F), au191102.ser (AM400: H,H-COSY), ju042/3/4/5101.ser (AM400: CHC arom./CHC aliph./COLOLC arom. C/ COL aliph. C), rit57623_ne/4 (DPX200: F,H-HETCOR).

7.3.1.2.4 4,X-Dibrom[2.2]paracyclophan (**73**), (**81**) und (**74**), X = 12, 13, 16 (pseudo-*para*-, pseudo-*meta*- und pseudo-*ortho*-Isomer)

Die bei der Reaktion nebeneinander entstandenen Dibromparacyclophane **73** (pseudo-*para*-Isomer), **81** (pseudo-*meta*-Isomer) und **74** (pseudo-*ortho*-Isomer) wurden getrennt und einzeln NMR-spektroskopisch analysiert. Die Zuordnung ist in Kap. 7.3.1.2.4 beschrieben.

pseudo-*para*-Isomer **73**

Tab. 37: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) des pseudo-*para*-Isomers **73**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	141.21		c, d, e, f	C-6
B	s	138.57		a, b, d, f, g	C-3
C	d	137.37	b	a, e, f(w)	C-5
D	d	134.16	c	d, g	C-8
E	d	128.31	a	b, e, f	C-7
F	s	126.78		a(w), b(w), c, d, g	C-4
G	t	35.41	d, g	c	C-2
H	t	32.87	e, f	a, b	C-1

Tab. 38: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) des pseudo-*para*-Isomers **73**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a	7.14	dd	7-H	$J_{7\text{-H},8\text{-H}} = 7.8$ $J_{7\text{-H},5\text{-H}} = 1.8$	b, c, d, e, f(w)

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
b	6.51	d	5-H		d(w), e(w), f, g
c	6.44	d	8-H		d(w), e(w), f, g
d	3.49	dddd	2-H _{syn}	$J_{2\text{-Hsyn},2\text{-Hanti}} = -13.5$ $J_{2\text{-Hsyn},1\text{-Hanti}} = 10.5$ $J_{2\text{-Hsyn},1\text{-Hsyn}} = 2.6$	e, f, g
e	3.15	m	1-H _{anti}	$J_{1\text{-Hanti},1\text{-Hsyn}} = -13.2$ $J_{1\text{-Hanti},2\text{-Hanti}} = 5.2$	f, g
f	2.94	m	1-H _{syn}	$J_{1\text{-Hsyn},2\text{-Hanti}} = 10.9$	g
g	2.85	m	2-H _{anti}		

Die Parameter des Spinsystems (ABCD) der Brückenprotonen wurden iterativ bestimmt (R-Faktor = 0.6 %) (**Abb. 28**, Kap. 3.1.2.4).

NMR-Spektren: rit55845_ne/1/2/3/4/5 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /HMQC/HMBC/H,H-COSY-LR).

pseudo-*meta*-Isomer 81

Tab. 39: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) des pseudo-*meta*-Isomers **81**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	141.07		a, f, g	C-6
B	s	138.94		b, c, d, e	C-3
C	d	136.74	b	a(w), c, f, g	C-5
D	d	130.83	c	b, f(w), g	C-7
E	d	130.22	a	d, e	C-8
F	s	127.54		a, b(w), d, e	C-4
G	t	34.55	f, g	b, c	C-9
H	t	33.50	d, e	a	C-2

Tab. 40: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) des pseudo-*meta*-Isomers **81**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a	7.17	d	8-H	$J_{7\text{-H},8\text{-H}} = 7.8$	c, d, e, g(w)
b	6.58	d	5-H	$J_{5\text{-H},7\text{-H}} = 1.8$	c, d(w), e, g
c	6.47	dd	7-H		f
d	3.31	m	2-H _{syn}	$J_{2\text{-Hsyn},2\text{-Hanti}} = -13.2$ $J_{2\text{-Hsyn},1\text{-Hanti}} = 9.9$ $J_{2\text{-Hsyn},1\text{-Hsyn}} = 1.0$ (itr. LW = 1.5 Hz)	e
e	3.05	m	2-H _{anti}	$J_{1\text{-Hanti},2\text{-Hanti}} = 7.0$	

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
f	3.03	m	9- H_{anti}	$J_{9\text{-H}_{\text{syn}},9\text{-H}_{\text{anti}}} = -13.4$ $J_{9\text{-H}_{\text{anti}},10\text{-H}_{\text{anti}}} = 5.2$	g
g	2.87	m	9- H_{syn}	$J_{9\text{-H}_{\text{syn}},10\text{-H}_{\text{anti}}} = 10.7$ $J_{9\text{-H}_{\text{syn}},10\text{-H}_{\text{syn}}} = 3.0$	

Die Parameter der Spinsysteme (AA'XX') der Brückenprotonen wurden iterativ bestimmt (R-Faktor = 1.8 %) (**Abb. 27**, Kap. 3.1.2.4).

NMR-Spektren: rit55844_ne/2/3/4/5 (DRX400: ^{13}C /HMQC/HMBC/H,H-COSY-LR), rit55869_ne/2 (DRX400: ^1H).

pseudo-ortho-Isomer 74

Tab. 41: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) des pseudo-ortho-Isomers 74

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	141.27		b, d, e/f	C-6
B	s	138.71		a, c(w), d, e/f, g	C-3
C	d	135.00	b	a(w), d, g	C-8
D	d	132.71	a	c, e/f	C-5
E	d	131.63	c	a, e/f	C-7
F	s	126.62		a, b, d(w), g	C-4
G	t	35.80	d, g	a(w), b, e/f	C-2
H	t	32.45	e, f	a, b(w), c, d, g	C-1

Tab. 42: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) des pseudo-ortho-Isomers 74

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a	7.18	d	5-H	$J_{5\text{-H},7\text{-H}} = 1.7$	c, d(w), e, f(w), g
b	6.53	d	8-H	$J_{7\text{-H},8\text{-H}} = 7.8$	c, d(w), e(w), g
c	6.49	dd	7-H		f
d	3.43	dddd	2- H_{syn}	$J_{2\text{-H}_{\text{syn}},2\text{-H}_{\text{anti}}} = -13.4$ $J_{1\text{-H}_{\text{syn}},2\text{-H}_{\text{syn}}} = 10.2$ $J_{1\text{-H}_{\text{anti}},2\text{-H}_{\text{syn}}} = 1.6$	e, f, g
e	3.06	m	1- H_{syn}	$J_{1\text{-H}_{\text{syn}},1\text{-H}_{\text{anti}}} = -13.1$ $J_{1\text{-H}_{\text{syn}},2\text{-H}_{\text{anti}}} = 6.5$	f
f	3.00	m	1- H_{anti}	$J_{1\text{-H}_{\text{anti}},2\text{-H}_{\text{anti}}} = 10.6$	
g	2.79	dddd	2- H_{anti}		

Die Parameter des Spinsystems (ABCD) der Brückenprotonen wurden iterativ bestimmt (R-Faktor = 2.3 %) (**Abb. 29**, Kap. 3.1.2.4).

NMR-Spektren: rit55843_ne/1/2/3/4/5 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{HMQC}/\text{HMBC}/\text{H},\text{H}-\text{COSY-LR}$).

7.3.1.3 Bromierte Metacyclophane

7.3.1.3.1 *syn*-6-Brom-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (51)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.1.3.1 beschrieben.

Tab. 43: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **51**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{F,C}}$ [Hz]	Intensität	Zuordnung
A	s	158.19	243.0	1C _{qua}	C-18
B	s	139.73		2C _{qua}	C-4
C	d	130.08		2CH	C-5
D	d	129.92	4.0	2CH	C-14
E	d	127.57	3.0	1CH	C-9
F	s	125.10	15.0	2C _{qua}	C-13
G	d	124.06	4.2	1CH	C-15
H	s	122.61		1C _{qua}	C-6
I	t	37.44		2CH ₂	C-3
J	t	29.73	4.4	2CH ₂	C-1

Tab. 44: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **51**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a	7.06	d	2H	5-H	$J_{5\text{-H},9\text{-H}} = 1.6$	f/g
b	7.03	m (\approx dt)	1H	9-H	$J_{\text{F},9\text{-H}} = 3.6$	
c	6.94	t	2H	14-H	$J_{\text{F},14\text{-H}} = 7.3$	h
d	6.78	t	1H	15-H	$J_{14\text{-H},15\text{-H}} = 7.6$	e
e	4.17	d	2H	1-H _{syn}	$J_{1\text{-H}_{\text{syn}},1\text{-H}_{\text{anti}}} = 14.7$	
f	3.74	d	2H	2-H _{syn} o. 2-H _{anti}	$J_{2\text{-H}_{\text{syn}},2\text{-H}_{\text{anti}}} = 15.0$	
g	3.69	d	2H	2-H _{anti} o. 2-H _{syn}		
h	3.46	ddd	2H	1-H _{anti}	$J_{\text{F},1\text{-H}_{\text{anti}}} = 2.0$ $J_{1\text{-H}_{\text{anti}},?-\text{H}} = 0.7$	

^{19}F -NMR (376.50 MHz): $\delta = -123.58$

NMR-Spektren: rit57052_ne/1/2/3/4/5 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}/^{19}\text{F}/\text{H},\text{H}-\text{COSY-LR}$).

7.3.1.3.2 *anti*-5-Brom-16-fluor[2.2]metacyclophan (71)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.1.3.2 beschrieben.

Tab. 45: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **71**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{F,C}}$ [Hz]	Intensität	Zuordnung
A	s	161.50	247.7	1C _{qua}	C-16
B	s	140.53	≥ 0.4	2C _{qua}	C-3
C	d	130.55	3.3	1CH	C-8
D	d	128.99	1.4	2CH	C-4
E	s	128.57	18.2	2C _{qua}	C-11
F	d	127.64	5.3	2CH	C-12
G	d	125.39	4.1	1CH	C-13
H	s	121.78		1C _{qua}	C-5
I	t	40.48	≥ 0.4	2CH ₂	C-2
J	t	33.62	0.6	2CH ₂	C-1

Tab. 46: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **71**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a	7.25	d	2H	4-H	$J_{4\text{-H},8\text{-H}} = 1.5$	e(w), h
b	7.12	m	1H	13-H	$J_{12\text{-H},13\text{-H}} = 7.4$ $J_{\text{F},13\text{-H}} = 0.7$ itr. LW = 0.9	g
c	7.05	m	2H	12-H	$J_{\text{F},12\text{-H}} = 6.4$	f, g
d	4.26	br. s	1H	8-H		h
e	3.00	td	2H	2-H _{anti}	$J_{2\text{-Hsyn},2\text{-Hanti}} = 12.3$ $J_{2\text{-Hsyn},1\text{-Hsyn}} = 3.9$ $J_{2\text{-Hsyn},1\text{-Hanti}} = 3.0$ $J_{\text{F},2\text{-Hsyn}} = 0.5$ itr. LW = 1.0	
f	2.80	dddd	2H	1-H _{anti}	$J_{1\text{-Hsyn},1\text{-Hanti}} = 12.6$ $J_{1\text{-Hanti},2\text{-Hanti}} = 4.2$ $J_{\text{F},1\text{-Hanti}} = 2.0$	

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
g	2.60	ddt	2H	1- H_{syn}	$J_{1-\text{H}_{\text{syn}}, 2-\text{H}_{\text{anti}}} = 12.2$ $J_{\text{F}, 1-\text{H}_{\text{syn}}} = 1.2$ itr. LW = 1.1	
h	2.10	dt	2H	2- H_{syn}	$J_{\text{F}, 2-\text{H}_{\text{anti}}} = 0.7$ itr. LW = 1.1	

Die Brückenprotonen wurden als ABCDX-Spinsystem (R-Faktor = 0.2 %) (**Abb. 31**, Kap. 3.1.3.2) und die aromatischen Protonen 12-H und 13-H als AB_2X -Spinsystem simuliert (R-Faktor = 0.5 %).

^{19}F -NMR (376.50 MHz): $\delta = -118.94$

NMR-Spektren: rit57053_ne/1/2/3/4/5 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}/^{19}\text{F}/\text{H}, \text{H}-\text{COSY-LR}$).

7.3.2 Diphenylphosphino-Cyclophane

Bei den entgasten und abgeschmolzenen Proben von **33**, **34** und **35** in CDCl_3 wurde im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet, daß sich die P,C-Kopplungen über eine Bindung, $^1J_{\text{P,C}}$, und auch die chemische Verschiebungen der *ipso*-ständigen Kohlenstoffe mit der Lagerung der Probe verändern (**33**: nach 7 Tagen $\Delta\delta_{\text{C}_{\text{ipso}}} = -0.06$, $\Delta^1J_{\text{P,C}} = -0.3$ und -0.7 Hz, **34**: nach 5 Tagen $\Delta\delta_{\text{C}_{\text{ipso}}} = -0.10$ und -0.11 , $\Delta^1J_{\text{P,C}} = -0.5$ und -0.7 Hz, **35**: nach 4 Tagen $\Delta\delta_{\text{C}_{\text{ipso}}} = -0.45$ und -0.47 , $\Delta^1J_{\text{P,C}} = -2.1$ und -2.0 Hz). Alle anderen P,C-Kopplungen und ^{13}C -chemischen-Verschiebungen, sowie die P,F-Kopplungen bleiben unverändert. Vergleichsexperimente mit Triphenylphosphin zeigten, daß auch hier $^1J_{\text{P,C}}$ und $\delta_{\text{C}_{\text{ipso}}}$ innerhalb der ersten Tagen in der gleichen Größenordnung wie bei **33** und **34** abnehmen. Deutlichere Veränderungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum –aber auch hier besonders $^1J_{\text{P,C}}$ und $\delta_{\text{C}_{\text{ipso}}}$ – werden beobachtet, wenn zu der Triphenylphosphin-Lösung ein Tropfen Salzsäure (konz.) gegeben wird.

Aus diesen Beobachtungen kann angenommen werden, daß zwischen der jeweiligen Phosphin-Verbindung und der protonierten Form (entstanden durch HCl-Spuren aus dem Lösungsmittel) ein schnelles Gleichgewicht existiert, welches sehr weit auf der Seite des Phosphins liegt.

7.3.2.1 Metaparacyclophane

7.3.2.1.1 X-Diphenylphosphino-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (17) bzw. (18), X = 15, 17

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.2.1.1 beschrieben. Die Isomere **17** (*syn*-Isomer) und **18** (*anti*-Isomer) liegen bei Raumtemperatur in CDCl₃-Lösung im ungefähren Verhältnis 3:1 (¹H-NMR) vor.

Tab. 47: ¹³C-NMR-Daten (100.61 MHz) von **17** und **18**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	I_{rel}	Zuordnung
A1	s	155.89	$J_{\text{F,C}} = 246.02$ LW = 1.38		h1/h2, i1, j1, m2, r2, s1, t2	3C _{qua}	C-9 17
A2	s	154.51	$J_{\text{F,C}} = 245.80$ LW = 1.93		n2, p1, r1, s2	1C _{qua}	C-9 18
B1	s	139.13	$J_{\text{P,C}} = 21.53$ LW = 0.95		k2, l1, m1, t1	3C _{qua}	C-16 17
B2	s	138.69	$J_{\text{P,C}} = 20.23$ LW = 1.64		l2, o1/o2	1C _{qua}	C-16 18
C1	s	137.39	$J_{\text{P,C}} = 11.15$ LW = 1.57			1C _{qua}	C _{ipso} Ph ^{I o, II} 18
C2	s	136.35	$J_{\text{P,C}} = 16.75$ LW = 1.57		o1/o2	1C _{qua}	C-17 18
D1	s	136.32	LW = 1.90		g1, n1, q2	1C _{qua}	C-13 18
D2	s	136.08	$J_{\text{F,C}} = 1.97$ $J_{\text{P,C}} \approx 11.9$		k1, m1, t1	3C _{qua}	C-15 17
E1	s	136.06	$J_{\text{P,C}} \approx 7.9$ LW = 1.00		e1?	3C _{qua}	C _{ipso} Ph ^I 17
E2	s	135.97	$J_{\text{P,C}} \approx 10.9$ LW = 0.95		a2	3C _{qua}	C _{ipso} Ph ^{II} 17
F1	s	135.47	$J_{\text{P,C}} = 12.93$ LW = 2.00			1C _{qua}	C _{ipso} Ph ^{II o, I} 18
F2	s	135.21	LW ≤ 1.82		k1, p2, q1	3C _{qua} + 2CH (F2 + G1)	C-13 17

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	I_{rel}	Zuordnung
G1	d	135.11	$J_{\text{P,C}} \approx 19.8$ LW ≤ 1.30	f2			$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II o. I}} \mathbf{18}$
G2	d	134.92	$J_{\text{F,C}} = 2.44$ $J_{\text{P,C}} = 20.35$	b2	a1	6CH	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}} \mathbf{17}$
H1	d	133.58	$J_{\text{P,C}} = 19.33$ LW = 1.07	f1	d2?, f1	6CH	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}} \mathbf{17}$
H2	d	133.40	$J_{\text{P,C}} = 20.39$ LW = 1.65	h1 o. h2		2CH	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \mathbf{18}$
I1	d	132.96	$J_{\text{F,C}} = 2.30$ LW = 1.55	l1	k2, p2, q1	3CH	C-14 $\mathbf{17}$
I2	d	132.48	LW = 2.30	l2	n1, q2	1CH	C-18 $\mathbf{18}$
J1	d	≈ 130.53		c1 o. g1	n2?, o1/o2?, r1?	2CH (J1+J2)	C-15 $\mathbf{18}$
J2	d	≈ 130.53		g1 o. c1	n2?, o1/o2?, r1?		C-5 $\mathbf{18}$
K1	d	130.00	$J_{\text{F,C}} = 2.91$ LW = 2.02	g2	l2, n1, q2	1CH	C-14 $\mathbf{18}$
K2	d	129.92	$J_{\text{P,C}} = 3.47$ LW = 1.05	k1	m1, t1	3CH	C-17 $\mathbf{17}$
L1	d	129.84	$J_{\text{F,C}} = 4.09$ LW = 1.17	h2 o. h1	i1, m2, r2	3CH	C-5 $\mathbf{17}$
L2	d	129.67	$J_{\text{F,C}} = 3.95$ LW = 1.15	i1	h1/h2, s1, t2	3CH	C-7 $\mathbf{17}$
M1	d	129.42	$J_{\text{F,C}} = 4.00$ LW = 1.73	j2	p1	1CH	C-7 $\mathbf{18}$
M2	d	129.15	LW = 1.22	a1	b2?	3CH	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}} \mathbf{17}$
N1	d	129.05	LW = 2.15	c2		1CH	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \mathbf{18}$
N2	d	128.82	LW = 1.22	d2	f1	3CH	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}} \mathbf{17}$
O1	d	128.76	LW = 1.79	b1		1CH	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II o. I}} \mathbf{18}$
O2	d	128.68	$J_{\text{P,C}} = 7.20$ LW = 1.04	a2	a2	6CH	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}} \mathbf{17}$
P1	d	128.59	LW ≤ 2.09	k2	k1, l1, p2, q1	3CH	C-18 $\mathbf{17}$
P2	d	128.56	$J_{\text{P,C}} = 7.06$ LW = 1.02	e1	e1	6CH	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}} \mathbf{17}$
Q1	d	128.52	$J_{\text{P,C}} = 7.12$ LW = 1.43	e2		2CH	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \mathbf{18}$
Q2	s	128.31	$J_{\text{F,C}} \approx 16.5$ LW = 1.02		j1, m2, r2	3CH	C-4 $\mathbf{17}$
R1	d	128.26	$J_{\text{P,C}} \approx 6.5$ LW = 1.65	d1		2CH	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II o. I}} \mathbf{18}$
R2	s	127.57	$J_{\text{F,C}} = 16.26$ LW = 0.98		j1, t2, s1	3C _{qua}	C-8 $\mathbf{17}$
S1	s	127.49	$J_{\text{F,C}} = 16.27$ LW = 2.03		i2, p1	1C _{qua}	C-8 $\mathbf{18}$
S2	s	126.66	$J_{\text{F,C}} = 16.06$ LW = 2.07		i2, n2, r1	1C _{qua}	C-4 $\mathbf{18}$

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	I_{rel}	Zuordnung
T1	d	123.76	$J_{\text{F,C}} = 3.23$ LW = 1.92	i2		1CH	C-6 18
T2	d	123.50	$J_{\text{F,C}} = 3.86$ LW = 1.17	j1	m2(w), r2(w), s1(w), t2(w)	3CH	C-6 17
U1	t	37.03	LW = 1.92	n1, q2	l2, p1	1CH ₂	C-12 18
U2	t	36.83	LW = 1.35	p2, q1	k2, l1, s1, t2	3CH ₂	C-12 17
V1	t	35.75	$J_{\text{P,C}} = 14.90$ LW = 1.62	o1, o2	g1(w), n2, r1	1CH ₂	C-1 18
V2	t	33.13	$J_{\text{P,C}} = 25.73$ LW = 1.34	m1, t1	k1, m2, r2	3CH ₂	C-1 17
W1	t	26.85	$J_{\text{F,C}} = 3.42$ LW = 1.67	p1, s2	q2	1CH ₂	C-10 18
W2	t	26.49	$J_{\text{F,C}} = 2.85$ LW = 2.09	n2, r1	o1/o2	1CH ₂	C-3 18
X1	t	26.33	$J_{\text{F,C}} = 4.13$ $J_{\text{P,C}} = 4.13$	m2, r2	h1/h2, t1	3CH ₂	C-3 17
X2	t	26.12	$J_{\text{F,C}} = 3.78$ LW = 1.36	s1, t2	i1, p2, q1	3CH ₂	C-10 17

Tab. 48: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **17** und **18**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a1	7.41	m		$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}} \text{17}$		
a2	7.41	m		$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}} \text{17}$		
b1	7.38	m		$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \text{18}$		
b2	7.38	m		$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}} \text{17}$		
c1	7.36	m		5-H 18		r1, j2, i2
c2	7.33	m		$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II o. I}} \text{18}$		
d1	7.32	m		$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \text{18}$		
d2	7.29	m		$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}} \text{17}$		
e1	7.29	m		$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}} \text{17}$		
e2	7.22	m		$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II o. I}} \text{18}$		h1/h2
f1	7.18	m		$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}} \text{17}$		e1/d2
f2	7.17	m		$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \text{18}$		d1/c2
g1	7.16	m		15-H 18		o1/o2
g2	7.13	m		14-H 18		l2
h1	7.10	m		$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II o. I}} \text{18 o.}$ 5-H 17		
h2	7.10	m		5-H 17 o.} $\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II o. I}} \text{18}$		
i1	7.05	≈ br. t		7-H 17		t2

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
i2	7.00	t	1H	6-H 18	$J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 7.5$ $J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 7.5$	
j1	6.94	t	4H (j1 + j2)	6-H 17	$J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 7.6$ $J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 7.6$	s1, m2, h1/h2, i1
j2	6.90	br. t		7-H 18		s2
k1	6.70	dd	3H	17-H 17	$J_{P,17\text{-H}} = 4.9$ $J_{17\text{-H},18\text{-H}} = 8.1$	t1, q1, l1(w), k2
k2	6.52	dd	3H	18-H 17	$J_{14\text{-H},18\text{-H}} = 1.9$	t1(w), p2, m1, l1
l1	6.43	dd	3H	14-H 17	$J_{P,14\text{-H}} = 4.8$	t1, p2/q1
l2	6.10	dd	1H	18-H 18	$J_{P,18\text{-H}} = 5.7$ $J_{14\text{-H},18\text{-H}} \geq 1.5$	q2, o1/o2
m1	4.76	dd	3H	1-H _{syn} 17	$J_{P,1\text{-H}_{\text{syn}}} = 6.7$ $J_{1\text{-H}_{\text{syn}},1\text{-H}_{\text{anti}}} = 13.7$	m2, r2, t1
m2	4.17	dd	3H	3-H _{syn} 17	$J_{P,3\text{-H}_{\text{syn}}} = 1.4$ $J_{3\text{-H}_{\text{syn}},3\text{-H}_{\text{anti}}} = 15.5$	r2, t1
n1	3.78	d	1H	12-H _{anti} 18	$J_{12\text{-H}_{\text{syn}},12\text{-H}_{\text{anti}}} = 13.4$	q2
n2	3.75	d	1H	3-H _{syn} 18	$J_{3\text{-H}_{\text{syn}},3\text{-H}_{\text{anti}}} = 15.6$	r1
o1	3.71	s	2H (o1+o2)	1-H _{syn} O. 1-H _{anti} 18		
o2	3.71	s		1-H _{anti} O. 1-H _{syn} 18		
p1	3.63	d	4H (p1+p2)	10-H _{syn} 18		s2
p2	3.62	d		12-H _{anti} 17		s1
q1	3.56	d	3H	12-H _{syn} 17	$J_{12\text{-H}_{\text{syn}},12\text{-H}_{\text{anti}}} = 13.2$	t2
q2	3.50	d	1H	12-H _{syn} 18		
r1	3.45	d	8H (r1+r2+s1+s2)	3-H _{anti} 18		
r2	3.40	d		3-H _{anti} 17		h1/h2
s1	3.37	d		10-H _{syn} 17	$J_{10\text{-H}_{\text{syn}},10\text{-H}_{\text{anti}}} = 15.5$	t2
s2	3.33	d		10-H _{anti} 18	$J_{10\text{-H}_{\text{syn}},10\text{-H}_{\text{anti}}} = 15.3$	
t1	3.29	d	6H (t1+t2)	1-H _{anti} 17		
t2	3.28	d		10-H _{anti} 17		

Chemische Verschiebungen der Protonensignale a1 bis h2 wurden dem H,C-HMQC-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

^{31}P -NMR (81.02 MHz): $\delta = -10.89$ (d, 3P, $J_{P,F} = 12.83 \pm 0.07$ Hz, **17**), -11.86 (s, 1P, LW = 1.83 Hz, **18**)

^{19}F -NMR (188.31 MHz): $\delta = -115.71$ (s, 1F, LW = 1.31 Hz, **18**), -116.83 (d, 3F, $J_{P,F} = 12.81 \pm 0.04$ Hz, **17**)

NMR-Spektren: rit56519_ne/1/2/3/6/7/8/10/11/13 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}/\text{H,H-COSY-LR}/\text{HMQC}/\text{HMBC}/^{13}\text{C}$ aliph./ ^{13}C arom./ $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$), f4548rit.002 (AC 200: ^{19}F), p4548rit.001 (AC200: ^{31}P), f4557rit.002 (AC200: ^{19}F , Aceton- d_6), f4558rit.002 (AC200: ^{19}F , CD_2Cl_2), f4556rit.002 (AC200: ^{19}F , Benzol- d_6), f4559rit.002 (AC200: ^{19}F , DMSO- d_6), rit57501_ne/3/16/25/28/31/37 (DPX200, ^{31}P , $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$: 24 °C/64 °C/81 °C/ 87 °C/93 °C/103 °C), rit57501_ne/4/17/26/29/32/35/38 (DPX200, ^{19}F , $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$: 24 °C/64 °C/ 81 °C/87 °C/93 °C/98 °C/103 °C).

7.3.2.1.2 13-Diphenylphosphino[2.2]metaparacyclophan (19)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.2.1.2 beschrieben.

Tab. 49: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **19**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{P,C}}$ bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	143.81	23.23		n, q, s, j, l	C-14
B	s	141.76	0.44		n, p, q, g	C-3
C	s	140.96	LW = 0.24		o, r, u, g	C-7
D	s	138.85	1.04		o, r, t, k	C-11
E	s	138.19	9.02		e o. f	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{I}}$
F	s	137.26	10.54		b o. c	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{II}}$
G	s	136.56	13.20		n(w), s, k	C-13
H	d	134.88	21.24	a		$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$
I	d	133.48	0.58	j	o(w), t, l	C-12
J	d	133.16	19.04	d		$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$
K	d	132.83	LW = 0.38	m	p(w), q, r, u, i, h	C-8
L	d	129.18	0.68	b	a	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$
M	d	128.88	0.52	l	o, t, j	C-16
N	d	128.81	5.67	k	n, s	C-15
O	d	128.73	7.60	c	b o. c	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$
P	d	128.42	LW = 0.61	e o. f	d	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$
Q	d	128.36	6.77	f o. e	e o. f	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$
R	d	127.10	LW = 0.42	g	h, i	C-5
S	d	124.98	≈ 0.8	h o. i	g?, h?, i?, m?, p?, q?, r?, u?	C-4
T	d	124.98	LW = 0.37	h o. i	g?, h?, i?, m?, p?, q?, r?, u?	C-6
U	t	37.65	15.88	n, s	k	C-1
V	t	37.50	LW = 0.37	o, t	j, l, r, u	C-10
W	t	36.60	LW = 0.46	r, u	i, m, o, t	C-9
X	t	34.52	3.34	p, q	h, m, n, s	C-2

Tab. 50: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **19**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a	7.50	m	2H	$\text{H}_{ortho} \text{Ph}^{\text{II}}$		b/c	
b	7.41	m	3H (b+c)	$\text{H}_{para} \text{Ph}^{\text{II}}$			
c	7.41	m		$\text{H}_{meta} \text{Ph}^{\text{II}}$			
d	7.35	m	2H	$\text{H}_{ortho} \text{Ph}^{\text{I}}$		e/f	
e	7.28	m	3H (e+f)	$\text{H}_{meta} \text{ o. } \text{H}_{para} \text{Ph}^{\text{I}}$			
f	7.28	m		$\text{H}_{para} \text{ o. } \text{H}_{meta} \text{Ph}^{\text{I}}$			
g	6.96	t	1H	5-H	$J_{4-H,5-H} = 7.5$ $J_{5-H,6-H} = 7.5$	h, i	u, m, p(w)
h	6.78	dt	1H	4-H	$J_{4-H,6-H} = 1.4$ $J_{4-H,8-H} = 1.4$	m	q
i	6.72	dt	1H	6-H	$J_{6-H,8-H} = 1.4$	m	r
j	6.58	dd	1H	12-H	$J_{P,12-H} = 7.3$ $J_{12-H,16-H} = 1.7$	l	o
k	5.87	dd	1H	15-H	$J_{P,15-H} = 5.4$ $J_{15-H,16-H} = 7.7$		o(w), s
l	5.83	dd	1H	16-H			o(w), t
m	5.33	t	1H	8-H			p(w), u
n	3.65	m	1H	1- H_{syn}	$J_{P,1-H_{syn}} = 1.3$ $J_{1-H_{syn},1-H_{anti}} = -12.8$ $J_{1-H_{syn},2-H_{syn}} = 7.3$ $J_{1-H_{syn},2-H_{anti}} = 0.9$	p, q(w), s(w)	
o	2.88	m	2H(o+p)	10- H_{syn}	$J_{10-H_{syn},10-H_{anti}} = -12.3$ $J_{10-H_{syn},9-H_{syn}} = 7.5$ $J_{10-H_{syn},9-H_{anti}} = 0.7$ (iter. LW = 0.9 Hz)	t, u	
p	2.85	m		2- H_{syn}	$J_{P,2-H_{syn}} = 2.0$ $J_{2-H_{syn},2-H_{anti}} = -12.5$ $J_{2-H_{syn},1-H_{anti}} = 11.1$	q(w)	
q	2.72	m	1H	2- H_{anti}	$J_{P,2-H_{anti}} = 0.5$ (iter. LW = 0.7 Hz) $J_{2-H_{anti},1-H_{anti}} = 7.0$	s	
r	2.64	m	1H	9- H_{anti}	$J_{9-H_{syn},9-H_{anti}} = -12.4$ $J_{9-H_{anti},10-H_{anti}} = 7.0$	u, t	
s	2.45	m	2H(s+t)	1- H_{anti}	$J_{P,1-H_{anti}} = 1.3$		
t	2.39	m		10- H_{anti}	$J_{10-H_{anti},9-H_{syn}} = 11.1$	u(w)	
u	1.83	m	1H	9- H_{syn}			

Chemische Verschiebungen der Protonensignale a bis f aus HMQC (Fehler ≤ 0.01 ppm).

^1H -Spektrum der Brückenprotonen wurde simuliert (R-Faktor = 2.3 %) (**Abb. 44**, Kap. 3.2.1.2).

^{31}P -NMR (161.98 MHz): $\delta = -9.09$

NMR-Spektren: rit55512_ne/1/2/3/4/5/6/7/8/9/10 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}/^{13}\text{C}$ arom./ ^{13}C aliph./H,H-COSY/H,H-COSY-LR/HMQC/HMBC/ $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$).

7.3.2.1.3 X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (20) bzw. (21), X = 13, 15

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.2.1.3 beschrieben. Die Isomere **20** und **21** liegen bei Raumtemperatur in Lösung im Verhältnis 2:1 (^1H - und ^{19}F -NMR) vor.

Tab. 51: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **20** und **21**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	CHC	HMBC*	I_{rel}	Zuordnung
A1	s	161.42	$J_{\text{F,C}} = 247.30$ $J_{\text{P,C}} = 0.66$		i1(w), i2, j1, m2, r1, q2, t1	2C _{qua}	C-8 20
A2	s	160.48	$J_{\text{F,C}} = 246.22$ $J_{\text{P,C}} = 1.06$		g1/g2/h1, h2(w), j2, p1(w), p2(w), q1, s2	1C _{qua}	C-8 21
B1	s	142.05	LW = 0.23 $J_{\text{P,C}} = 17.43$		e1/e2/ f1/f2, l2, n1, o1, q1	1C _{qua}	C-14 21
B2	s	141.60	LW = 0.32 $J_{\text{P,C}} = 21.86$		k1, l1, m2, r1, r2	2C _{qua}	C-14 20
C1	s	138.52	LW = 0.29 $J_{\text{P,C}} = 8.84$		d2	2C _{qua}	C _{ipso} Ph ^{II} 20
C2	s	138.16	LW = 0.44 $J_{\text{P,C}} = 8.21$			1C _{qua}	C _{ipso} Ph 21
D1	s	137.32	$J_{\text{F,C}} = 3.25$ $J_{\text{P,C}} = 13.22$		m1, r2	2C _{qua}	C-13 20
D2	s	137.27	LW = 0.26 $J_{\text{P,C}} = 1.50$		n2, s2, t2	1C _{qua}	C-11 21
E1	s	136.90	LW = 0.27 $J_{\text{P,C}} = 1.15$		k2, o2, s1, t1	2C _{qua}	C-11 20
E2	s	136.62	LW = 0.29 $J_{\text{P,C}} = 10.57$		a2	2C _{qua}	C _{ipso} Ph ^I 20

* Das HMBC-Spektrum wurde freundlicherweise am DMX600 der GBF, Braunschweig, aufgenommen.

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	CHC	HMBC*	I_{rel}	Zuordnung
F1	s	135.86	LW = 0.45 $J_{\text{P,C}} = 9.90$		c2	1C _{qua}	C _{ipso} Ph 21
F2	d	135.75	LW = 0.33 $J_{\text{P,C}} = 21.12$	e2		2CH	C _{ortho} Ph 21
G1	d	135.24	$J_{\text{F,C}} = 2.02$ $J_{\text{P,C}} = 20.78$	a1		4CH	C _{ortho} Ph ^I 20
G2	s	133.39	LW = 0.84 $J_{\text{P,C}} = 7.48$		e1/e2/ f1/f2, n1, o1?	1C _{qua}	C-15 21
H1	d	133.34	LW = 0.45 $J_{\text{P,C}} = 19.35$	b2		4CH	C _{ortho} Ph ^{II} 20
H2	d	133.27	$J_{\text{F,C}} = 3.47$ $J_{\text{P,C}} \geq 0.35$	k1	l1, m1(w), s1		C-12 20
I1	d	132.95	LW = 0.32 $J_{\text{P,C}} = 19.37$	h1	c1	2CH	C _{ortho} Ph 21
I2	d	131.43	$J_{\text{F,C}} = 3.78$ $J_{\text{P,C}} \geq 0.28$	f1	l2, n2, t2		C-12 21
J1	d	131.08	LW = 0.35 $J_{\text{P,C}} = 1.52$	l2	n2, t2	1CH	C-16 21
J2	d	130.83	$J_{\text{F,C}} = 3.17$ $J_{\text{P,C}} = 3.85$	e1	n1, o1(w)	1CH	C-13 21
K1	d	130.59	$J_{\text{F,C}} = 4.67$ $J_{\text{P,C}} = 6.95$	g2	j2, h2(w), p1, q1	1CH	C-4 21
K2	s	129.57	$J_{\text{F,C}} = 18.60$ $J_{\text{P,C}} \geq 0.35$		i1, j1(w), m1, m2(w), r1	2C _{qua}	C-3 20
L1	d	129.21	LW = 0.40 $J_{\text{P,C}} = 0.98$	c1	h1	1CH	C _{para} Ph 21
L2	d	128.90	LW = 0.42 $J_{\text{P,C}} = 0.65$	b1	a1	2CH	C _{para} Ph ^I 20
M1	s	128.86	$J_{\text{F,C}} = 18.35$ LW = 0.40		i1, o2, q2, t1	2C _{qua}	C-7 20
M2	d	128.44	LW = 0.42 $J_{\text{P,C}} = 7.47$	a2	b1	4CH	C _{meta} Ph ^I 20
N1	d	128.37	LW = 0.60	d1		2CH	C _{para} Ph ^{II} 20
N2	d	128.32	LW = 0.60	f2		1CH	C _{para} Ph 21
O1	d	128.27	LW = 0.36 $J_{\text{P,C}} = 6.81$	d2		4CH	C _{meta} Ph ^{II} 20
O2	d	128.21	LW = 0.37 $J_{\text{P,C}} = 7.90$	c2		2CH	C _{meta} Ph 21
P1	s	128.20	$J_{\text{F,C}} \approx 18.2$ $J_{\text{P,C}} = 0.77$		h2?, q1	1C _{qua}	C-3 21
P2	d	128.17	$J_{\text{F,C}} = 4.78$ $J_{\text{P,C}} \geq 0.53$	i2	j1?, r1, m2		C-4 20
Q1	d	128.14	LW = 0.37 $J_{\text{P,C}} = 6.89$	g1		2CH	C _{meta} Ph 21

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	CHC	HMBC*	I_{rel}	Zuordnung
Q2	d	128.02	$J_{\text{F,C}} = 4.64$ $\text{LW} = 0.47$	j1	i2	2CH	C-6 20
R1	d	127.56	$J_{\text{F,C}} = 4.70$ $J_{\text{P,C}} = 0.84$	j2	s2	1CH	C-6 21
R2	d	127.49	$\text{LW} = 0.41$ $J_{\text{P,C}} = 0.55$	l1	k1, o2	2CH	C-16 20
S1	d	127.40	$\text{LW} = 0.51$ $J_{\text{P,C}} = 5.34$	k2	m1, r2	2CH	C-15 20
S2	s	127.15	$J_{\text{F,C}} = 18.44$ $J_{\text{P,C}} = 1.02$		h2, n2, p2	1C _{qua}	C-7 21
T1	d	123.30	$J_{\text{F,C}} = 3.93$ $J_{\text{P,C}} = 1.17$	h2		1CH	C-5 21
T2	d	123.01	$J_{\text{F,C}} = 3.98$ $\text{LW} = 0.55$	i1	j1(w)?, m2(w)	2CH	C-5 20
U1	t	37.51	$J_{\text{F,C}} = 0.97$ $J_{\text{P,C}} = 16.38$	m1, r2	k2, m2, r1	2CH ₂	C-1 20
U2	t	37.12	$J_{\text{F,C}} = 0.74$ $\text{LW} = 0.42$	s1, o1 o. o2	k1, l1, q2, t1	2CH ₂	C-10 20
V1	t	35.88	$J_{\text{F,C}} = J_{\text{P,C}} = 0.73$	t2, n2	l2, p2(w), s2	1CH ₂	C-10 21
V2	t	34.16	$J_{\text{F,C}} = 0.88$ $J_{\text{P,C}} = 16.56$	o2 o. o1, n1	e1/e2/f1/f2, q1, p1	1CH ₂	C-1 21
W1	t	28.04	$\text{LW} = 0.66$	q1, p1	g1/g2/h1, n1	1CH ₂	C-2 21
W2	t	27.83	$J_{\text{F,C}} \geq 0.58$ $J_{\text{P,C}} \geq 0.58$	s2, p2	j2, n2, t2	1CH ₂	C-9 21
X1	t	27.66	$J_{\text{F,C}} = 0.93$ $\text{LW} = 0.49$	t1, q2	j1, o2	2CH ₂	C-9 20
X2	t	26.27	$J_{\text{F,C}} = 0.96$ $J_{\text{P,C}} = 3.82$	r1, m2	i2, m1, r2	2CH ₂	C-2 20

Die relativen Intensitäten der quartären Kohlenstoffe wurden dem APT-Spektrum (nur C_{qua}) entnommen. Die F,C- und P,C-Kopplungen wurden mit Hilfe eines $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrums unterschieden.

Tab. 52: ^1H -NMR-Daten (600.13 MHz) von **20** und **21**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR*	NOESY*
a1	7.43	m	4H	H _{ortho} Ph ^I 20			
a2	7.38	m	6H (a2+b1)	H _{meta} Ph ^I 20			
b1	7.37	m		H _{para} Ph ^I 20			

* aufgenommen bei 400.13 MHz

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR*	NOESY*
b2	7.32	m	18H (b2+c1+c2+d1+d2+e1+e2+f1+f2)	H _{ortho} Ph ^{II} 20			
c1	7.29	m		H _{para} Ph 21			
c2	7.28	m		H _{meta} Ph 21			
d1	7.27	m		H _{para} Ph ^{II} 20			
d2	7.26	m		H _{meta} Ph ^{II} 20			
e1	7.23	m		13-H 21		o1 o. o2?	
e2	7.23	m		H _{ortho} Ph 21			
f1	7.23	m		12-H 21		o1 o. o2?	
f2	7.24	m	6H (f2+g1+g2+h1)	H _{para} Ph 21			
g1	7.19	m	5H (g1+g2+h1)	H _{meta} Ph 21			
g2	7.19	m		4-H 21	$J_{P,4-H} \approx 2.8$ (aus CHC)	h2, j2, q1	q1
h1	7.18	m		H _{ortho} Ph 21			
h2	6.90	t	1H	5-H 21	$J_{4-H,5-H} = 7.4$ $J_{5-H,6-H} = 7.4$	j2, p2	
i1	6.79	\approx t	4H (i1+i2)	5-H 20		j1, q2, m2	
i2	6.76	\approx dt		4-H 20		j1, t1, r1	r1
j1	6.71	\approx dt	2H	6-H 20		t1, r1	t1
j2	6.54	dt	1H	6-H 21	$J_{4-H,6-H} = 1.7$ $J_{F,6-H} = 7.1$	s2, q1	s2
k1	6.50	m	2H	12-H 20	$J_{P,12-H} = 8.0$ $J_{12-H,16-H} = 1.7$	l1, r2, o1 o. o2, m1	o2
k2	5.91	m	4H (k2+l1)	15-H 20	$J_{P,15-H} = 5.7$ $J_{15-H,16-H} = 7.8$	l1, r2	r2?
l1	5.91	m		16-H 20			s1?
l2	5.38	m	1H	16-H 21	$J_{P,16-H} = 7.9$	e1/e2/f1/f2, t2,o1 o. o2, n2	t2
m1	3.66	m	2H	1-H _{syn} 20		m2, r1, r2	
m2	3.51	m	2H	2-H _{syn} 20	$J_{P,2-H_{syn}} = 2.5$ Hz	r1, r2	
n1	3.39	m	1H	1-H _{syn} 21	$J_{P,1-H_{syn}} = 3.2$ Hz $J_{1-H_{syn},1-H_{anti}} = -13.1$ $J_{1-H_{syn},2-H_{syn}} = 10.3$ $J_{1-H_{syn},2-H_{anti}} = 7.7$	o1 o. o2, p1, q1	
n2	3.01	m	1H	10-H _{anti} 21	$J_{10-H_{syn},10-H_{anti}} = -12.5$ $J_{9-H_{syn},10-H_{anti}} = 7.7$ $J_{9-H_{anti},10-H_{anti}} = 0.8$ (iter. LW = 1.1 Hz)	p2, s2, t2	f1?
o1	2.913	m	3H (o1+o2)	1-H _{anti} 21	$J_{1-H_{anti},2-H_{syn}} = 8.4$		e1?
o2	2.907	m		10-H _{syn} 20			
p1	2.83	m	2H (p1+p2)	2-H _{syn} 21	$J_{2-H_{syn},2-H_{anti}} = -13.0$	o1 o. o2, q1	
p2	2.79	m		9-H _{syn} 21	$J_{9-H_{syn},9-H_{anti}} = -13.0$	s1, t2	
q1	2.54	m	3H (q1+q2)	2-H _{anti} 21		o1 o. o2	

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR*	NOESY*
q2	2.51	m		9-H _{syn} 20		o1 o. o2, t1	
r1	2.44	m	9H (r1+r2+s1+s2+t1)	2-H _{anti} 20			
r2	2.39	m		1-H _{anti} 20			
s1	2.36	m		10-H _{anti} 20			
s2	2.33	m		9-H _{anti} 21		t2	
t1	2.31	m		9-H _{anti} 20		o1 o. o2	
t2	2.14	m	1H	10-H _{syn} 21	$J_{9\text{-Hsyn},10\text{-Hsyn}} = 11.0$ $J_{9\text{-Hanti},10\text{-Hsyn}} = 7.5$		

Die Signale der Brückenprotonen n2, t2, p2, n1 und p1 des *anti*-Isomers wurden iterativ analysiert (R-Faktor = 0.8 %). Die restlichen Signale der Brückenprotonen wurden dem H,C-HMBC-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

^{31}P -NMR (161.98 MHz): $\delta = -6.89$ (d, 2P, $J_{\text{P,F}} = 19.75 \pm 0.04$ Hz, **20**), -7.19 (d, 1P, $J_{\text{P,F}} = 0.49 \pm 0.04$ Hz, **21**)

^{19}F -NMR (376.50 MHz): $\delta = -104.69$ (d, 1F, $J_{\text{P,F}} = 0.69 \pm 0.02$ Hz, **21**), -105.91 (d, 2F, $J_{\text{P,F}} = 19.55 \pm 0.02$ Hz, **20**)

NMR-Spektren: vwrd4698/1/3 (DMX 600: ^1H /HMBC), c4726rit.001/2 (AM400: ^{13}C gesamt, DEPT), jl131/2f.101 (AM400: ^{13}C arom./ ^{13}C aliph.), rit57273_ne/2/6 (DRX400: ^{13}C , nicht ^{31}P -entkoppelt/ $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$), rit55767_ne/2/8 (DRX400: H,H-COSY-LR/ $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, rit55766_ne/11 (DRX400: NOESY), rit57015_ne/3/8 (DRX400: $^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$), mi282/3101.ser (AM400: CHC arom./CHC aliph.), c4468rit.001 (AM400: ^{13}C , J-Mod. nur C_{qua}), f4495rit.001 (AC 200: ^{19}F , Aceton- d_6), f4496rit.002 (AC 200: ^{19}F , Benzol- d_6), f4498rit.001 (AC 200: ^{19}F , DMSO- d_6), f4497rit.001 (AC 200: ^{19}F , Methanol- d_4), f4494rit.001 (AC 200: ^{19}F , CD_2Cl_2), rit57432_ne/1/33 (DPX200, ^{31}P , $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$: 24 °C/107 °C), rit57432_ne/2/34 (DPX200, ^{19}F , $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$: 24 °C/107 °C).

7.3.2.1.4 Gemisch von X-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (22) bzw. (23), X = 13, 15 und 8-Fluor[2.2]metaparacyclophan-1,9-dien (78)

Die Diene **22**, **23** und **78** lagen als Gemisch im Verhältnis 10:5:6 (^{19}F - und ^{31}P -NMR) vor. Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.2.1.4 beschrieben.

Tab. 53: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **78**, **22** und **23**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J[\text{Hz}]$	HMQC	HMBC	Zuordnung
A1	s	159.84	$J_{\text{F,C}} = 258.70$ $J_{\text{P,C}} = 0.82$		f1/f2, f5, g1, g3	C-8 22
A2	s	159.17	$J_{\text{F,C}} = 258.15$		f1/f2, f4, g2	C-8 78
A3	s	157.98	$J_{\text{F,C}} = 258.38$ $J_{\text{P,C}} = 0.83$		e5, g4, g5	C-8 23
B1	s	144.52	$J_{\text{P,C}} = 21.42$ LW = 0.39		d2, f7, g1, h1/h2	C-14 22
B2	s	144.48	$J_{\text{P,C}} = 19.16$ LW = 0.33		g5, i1	C-14 23
C1	s	139.76	$J_{\text{F,C}} = 0.31$		c3-c7, d1, g2, h3	C-11 78
C2	s	139.68	$J_{\text{P,C}} = 1.52$ LW = 0.55		g4	C-11 23
C3	s	139.62	$J_{\text{F,C}} = 4.80$ $J_{\text{P,C}} = 11.12$			C-13 22
C4	s	139.40	$J_{\text{F,C}} = 0.60$ $J_{\text{P,C}} = 1.80$		e4, g3, h1/h2	C-11 22
C5	s	139.12	$J_{\text{P,C}} = 11.44$		c2	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{I}}$ 23
D1	s	137.74	$J_{\text{P,C}} = 9.02$ LW = 0.32		a1, b1-b4	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{I}}$ 22
D2	d	137.59	$J_{\text{P,C}} = 9.41$ LW = 0.54	d2	h1/h2	C-1 22
E1	s	136.41	$J_{\text{P,C}} = 10.95$ LW = 0.39		b1-b4	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{II}}$ 22
E2	d	136.27	$J_{\text{F,C}} \geq 0.20$	d1	c3-c7, h3	C-1 78
F1	d	135.65	LW = 0.51	e4	f6/f7, h1/h2	C-10 22
F2	d	135.40	$J_{\text{P,C}} = 21.29$ LW = 0.27	e1	e1	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$ 23
F3	d	135.45	$J_{\text{P,C}} = 2.94$ LW = 0.41	e3		C-1 23
F4	d	135.08	$J \geq 0.38$	e2	i1	C-10 23
F5	d	135.00	$J_{\text{F,C}} = 0.80$ $J_{\text{P,C}} = 21.15$	a2	a2, b1-b4	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$ 22

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J [Hz]	HMQC	HMBC	Zuordnung
G1	d	133.55	$J_{\text{P,C}} = 19.91$ LW = 0.41	a1	a1, b1-b4	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$ 22
G2	d	133.23	$J_{\text{P,C}} = 20.20$ LW = 0.27	c2	c3-c7	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$ 23
H1	d	131.83		f7	e4, g3/g4?, h1/h2	C-12 22
H2	d	131.80		i1	c1, e2, g3/g4?	C-16 23
I1	d	131.28	$J_{\text{P,C}} = 0.41$ LW = 0.32	h1	e4, f6/f7	C-16 22
I2	d	130.85	$J_{\text{P,C}} = 4.73$ LW = 0.24	h2	d2	C-15 22
J1	d	130.53		h3	c3-c7, d1	C-15 78
J2	d	130.15		g3	e5?, d2?	C-9 22
J3	d	130.13	?	g1	e5?, d2?	C-2 22
J4	d	130.12	?	c9	e5?, d2?	C-4 23
J5	d	129.96	$J_{\text{F,C}} = 1.18$ LW = 0.30	g2	d1	C-2 78
J6	d	129.93	$J_{\text{F,C}} \approx 4.8$ LW = 0.57	c1	i1	C-12 23
J7	d	129.79	$J_{\text{F,C}} = 1.17$ $J_{\text{P,C}} = 2.39$	g5		C-2 23
J8	d	129.71	$J_{\text{F,C}} = 1.32$ $J_{\text{P,C}} \geq 0.55$	g4		C-9 23
K1	d	129.54	$J_{\text{F,C}} = 4.73$ LW = 0.28	f4	g2	C-4 78
K2	d	129.53	$J_{\text{F,C}} = 4.61$ LW = 0.42	f5	g3	C-6 22
K3	d	129.36	$J_{\text{F,C}} = 4.71$ $J_{\text{P,C}} \geq 0.47$	f3	g1	C-4 22
K4	d	129.20	$J_{\text{F,C}} = 4.75$ $J_{\text{P,C}} = 0.88$	f6	g4	C-6 23
K5	d	129.15	$J_{\text{P,C}} = 0.78$ LW = 0.41	b1	a2	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$ 22
K6	d	129.10	$J_{\text{P,C}} = 0.89$ LW = 0.41	c3 o. c4 o. c5 o. c6 o. c7	e1	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$ 23
K7	d	128.95	$J_{\text{F,C}} = 4.53$ LW = 0.29	c3 o. c4 o. c5 o. c6 o. c7 (7.24 ppm)	h3	C-12 78
L1	d	128.82	$J_{\text{F,C}} = 4.86$ $J_{\text{P,C}} = 3.32$	c3 o. c4 o. c5 o. c6 o. c7 (7.25 ppm)		C-13 23
L2	d	128.75	$J_{\text{P,C}} \geq 0.41$	b2 o. b3 o. b4	a1	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$ 22
L3	d	128.57	$J_{\text{P,C}} = 7.70$ LW = 0.36	b2 o. b3 o. b4	b2/b3/b4	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$ 22
L4	d	128.47	$J_{\text{P,C}} = 7.14$ LW = 0.36	b2 o. b3 o. b4	a1, b2/b3/b4	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$ 22
L5	d	128.36	LW = 0.68	c3 o. c4 o. c5 o. c6 o. c7	c3-c7	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$ 23

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J [Hz]	HMQC	HMBC	Zuordnung
L6	d	128.17	$J_{\text{P,C}} = 6.95$ LW = 0.34	c3 o. c4 o. c5 o. c6 o. c7	c3-c-7	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \mathbf{23}$
L7	d	128.08	$J_{\text{P,C}} = 7.71$ LW = 0.34	c8	c8	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \mathbf{23}$
N1	s	127.04	$J_{\text{F,C}} = 19.45$ $J_{\text{P,C}} = 1.67$		e3, e5, g5	C-3 23
N2	s	126.72	$J_{\text{F,C}} = 19.60$ $J_{\text{P,C}} = 0.58$		d2, f1/f2, g1	C-3 22
N3	s	126.63	$J_{\text{F,C}} = 19.64$		d1, f1/f2, g2	C-3 78
N4	s	126.58	$J_{\text{F,C}} = 19.45$ $J_{\text{P,C}} \geq 0.28$		e4, f1/f2, g3	C-7 22
O1	s	125.31	$J_{\text{F,C}} = 19.24$ $J_{\text{P,C}} = 1.06$		e2, e5, g4	C-7 23
P1	d	121.39	$J_{\text{F,C}} = 3.95$ $J_{\text{P,C}} = 1.59$	e5		C-5 23
P2	d	121.30	$J_{\text{F,C}} = 4.11$	f1 o. f2		C-5 78
P3	d	121.27	$J_{\text{F,C}} = 4.08$ LW = 0.66	f1 o. f2		C-5 22

Tab. 54: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **78**, **22** und **23**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Zuordnung	J [Hz]	COSY
a1	7.53	m	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}} \mathbf{22}$		b2-b4
a2	7.43	m	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}} \mathbf{22}$		b1-b3
b1	7.35	m	$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}} \mathbf{22}$		
b2	≈ 7.36	m	$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}} \text{ o. } \text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \mathbf{22}$		
b3	≈ 7.34	m	$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}} \text{ o. } \text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \mathbf{22}$		
b4	≈ 7.33	m	$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}} \text{ o. } \text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \mathbf{22}$		
c1	7.28	m	12-H 23		i1
c2	7.25	m	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}} \mathbf{23}$		
c3-c7	$\approx 7.27\text{--}7.22$	m	$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \text{ u. } \text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \text{ u. } 13\text{-H } \mathbf{23} \text{ u. } 12\text{-H } \mathbf{78}$		
c8	7.20		$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I o. II}} \mathbf{23}$		
c9	7.17	m	4-H 23		f6/f7
d1	7.17	d	1-H 78	$J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 9.9$	g2
d2	7.14	dd	1-H 22	$J_{\text{P},1\text{-H}} = 4.4$ $J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 9.9$	g1
e1	7.08	m	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}} \mathbf{23}$		
e2	7.06	m	10-H 23		i1, g4
e3	6.99	m	1-H 23		g5
e4	6.96	d	10-H 22	$J_{9\text{-H},10\text{-H}} = 10.0$	g3
e5	6.94	t	5-H 23	$J_{4\text{-H},5\text{-H}} = J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 7.6$	f6

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Zuordnung	J [Hz]	COSY
f1	6.81	t	5-H 78 o. 5-H 22		
f2	6.81	t	5-H 78 o. 5-H 22		
f3	6.74	t	4-H 22		g1
f4	6.73	t	4-H 78		g2
f5	6.73	t	6-H 22		g3
f6	6.66	m	6-H 23		
f7	6.66	m	12-H 22		h1/h2
g1	6.59	d	2-H 22		
g2	6.51	d	2-H 78		
g3	6.47	d	9-H 22		
g4	6.45	d	9-H 23	$J_{9\text{-H},10\text{-H}} = 9.9$	
g5	6.42	d	2-H 23	$J_{1\text{-H},2\text{-H}} = 9.8$	
h1	6.31	m	16-H 22		
h2	6.31	m	15-H 22		
h3	6.29	m	15-H 78		c3-c7
i1	5.56	dt	16-H 23	$J_{\text{P},16\text{-H}} = 9.1$	
				$J_{10\text{-H},16\text{-H}} = J_{12\text{-H},16\text{-H}} = 1.2$	

Die ^{13}C -Verschiebungen H1, H2, J2, J3 und J4 wurden aus dem H,C-HMQC-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.02 ppm). Die Zuordnung von L1 (C-13 **23**) ist unsicher.

Die ^1H -Verschiebungen der Protonen wurden mit Ausnahme von d1, d2, e4, e5, g1, g2, g3, g4, g5 und i1 ebenfalls aus dem H,C-HMQC-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

Die ^{13}C -Signale von C-15 und $\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{II}}$ des *anti*-Isomers **23** konnten auch mit Hilfe eines APT-Experimentes (optimiert auf die Detektion von quartären C-Atomen) nicht identifiziert werden.

Tab. 55: ^{19}F -NMR-Daten (188.31 MHz) von **78**, **22** und **23**

Signal	$\delta(^{19}\text{F})$	Multi.	Integral	$J_{\text{P},\text{F}}$ [Hz]	Zuordnung
α	-84.52	d	0.5	0.48	<i>anti</i> -Isomer 23
β	-87.13	s	0.6		78
γ	-87.42	d	1.0	9.94	<i>syn</i> -Isomer 22

Tab. 56: ^{31}P -NMR-Daten (81.01 MHz) von **22** und **23**

Signal	$\delta(^{31}\text{P})$	Multi.	Integral	$J_{\text{P,F}}$ [Hz]	Zuordnung
Ψ	-2.01	d	0.5	0.48	<i>anti</i> -Isomer 23
Ω	-7.43	d	1.0	9.93	<i>syn</i> -Isomer 22

NMR-Spektren: rit55886_ne/1/2/3 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT), rit55885_ne/7/8/9/10 (DRX400: H,H-COSY/HMQC/HMBC/ ^{13}C arom.), rit57858_ne/1 (DRX400: APT, nur C_{qua}), rit58386_ne/2/4 (DPX200: $^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$).

7.3.2.2 Paracyclophane

7.3.2.2.1 5-Diphenylphosphino-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**24**)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.2.2.1 beschrieben.

Tab. 57: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **24**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	Anzahl Linien	$J_{\text{P,C}}$ bzw. LW [Hz]	CHC	COL	Zuordnung
A	s	139.02	2	$J_{\text{P,C}} = 20.95$		k, m	C-4
B	s	136.66	2	$J_{\text{P,C}} = 7.71$		e	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{I}}$
C	s	136.11	2	$J_{\text{P,C}} = 10.06$		a/b/c	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{II}}$
D	s	135.96	1	LW = 0.19		l, i, p	C-16
E	s	135.68	1	LW = 0.23		h, j, q/r/s	C-13
F	s	135.63	2	$J_{\text{P,C}} = 1.24$		g	C-7
G	d	134.98	2	$J_{\text{P,C}} = 20.81$	a	a/b/c	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$
H	s	134.59	2	$J_{\text{P,C}} = 10.28$		g	C-5
I	d	133.33	2	$J_{\text{P,C}} = 19.10$	f	d, f	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$
J	d	132.58	2	$J_{\text{P,C}} = 0.60$	m	k, m	C-6
K	d	131.00	2	$J_{\text{P,C}} = 4.30$	g	g	C-9
L	d	130.66	1	LW = 0.38	k	k, m, t	C-8
M	d	129.60	1	LW = 0.37	l	i, l, q	C-18
N	d	129.37	2	$J_{\text{P,C}} = 0.69$	c	a/b/c	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$
O	d	129.25	1	LW = 0.32	h	h, j, o	C-15
P	d	129.17	1	LW = 0.42	i	i, l, s	C-14
Q	d	128.84	2	$J_{\text{P,C}} = 2.73$	j	j, h	C-17
R	d	128.76	2	$J_{\text{P,C}} = 7.57$	b	a/b/c	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$
S	d	128.63	2	$J_{\text{P,C}} \geq 0.33$	d	f	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$
T	d	128.51	2	$J_{\text{P,C}} = 6.95$	e	e	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$
U	t	38.27	2	$J_{\text{P,C}} = 0.75$	o, p		C-1

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	Anzahl Linien	$J_{\text{P,C}}$ bzw. LW [Hz]	CHC	COL	Zuordnung
V	t	38.22	1	LW = 0.52	s o. r o. q, t		C-10
W	t	38.20	1	LW = 0.47	q/r/s		C-12
X	t	35.87	2	$J_{\text{P,C}} = 25.78$	n, u		C-3

Tab. 58: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **24**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a	7.46	m	5H (a+b+c)	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$			
b	7.44	m		$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$			
c	7.43	m		$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$			
d	7.25	m	3H (d+e)	$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$			
e	7.23	m		$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$			
f	7.13	m	2H	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$		d/e	
g	7.07	dd	2H (g+h)	9-H	$J_{\text{P,9-H}} = 5.1$	k, u(w)	u, t
h	7.06	dd		15-H	$J_{15-\text{H},17-\text{H}} = 2.0$ $J_{14-\text{H},15-\text{H}} = 7.9$	i, j	o(w), p, s?
i	6.98	dd	2H (i+j)	14-H	$J_{14-\text{H},18-\text{H}} = 2.0$	l, q(w)	s/q/r
j	6.96	dd		17-H	$J_{17-\text{H},18-\text{H}} = 7.7$ LW = 1.1	l, o(w)	p, o
k	6.86	dd	1H	8-H	$J_{6-\text{H},8-\text{H}} = 1.9$ $J_{8-\text{H},9-\text{H}} = 8.0$	m, r(w)	t(w), q/r, n
l	6.50	dd	1H	18-H		s(w)	s, p
m	6.34	dd	1H	6-H	$J_{\text{P,6-H}} = 5.7$	t(w)	q/r, t, u
n	4.48	dd	1H	3- H_{syn}	$J_{\text{P,3-H}_{\text{syn}}} = 6.2$ $J_{3-\text{H}_{\text{syn}},3-\text{H}_{\text{anti}}} = 15.4$ LW = 1.1	u	p, o
o	3.96	d	1H	1- H_{syn}	$J_{1-\text{H}_{\text{syn}},1-\text{H}_{\text{anti}}} = 14.6$ LW = 1.3	p	u
p	3.76	d	4H (p+q+r+s)	1- H_{anti}	LW = 2.0	u(w)	u
q	3.73	d		12- H_{anti}	LW = 1.6	s	
r	3.70	d		10- H_{anti}	LW = 1.8	t	
s	3.66	d		12- H_{syn}	$J_{12-\text{H}_{\text{syn}},12-\text{H}_{\text{anti}}} = 14.8$ LW = 1.5		t
t	3.54	d	1H	10- H_{syn}	$J_{10-\text{H}_{\text{syn}},10-\text{H}_{\text{anti}}} = 14.9$ LW = 1.4		
u	3.41	d	1H	3- H_{anti}	LW = 2.1		

Die chemischen Verschiebungen der Phenylprotonen wurden mit Ausnahme von Signal f dem C,H-HETCOR-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

Die NOE-Liste von **24** ist in **Tab. 4**, Kap. 3.2.2.1 gezeigt.

^{31}P -NMR (161.98 MHz): $\delta = -12.35$

NMR-Spektren: rit56735_ne/1/2/3/4/5/6/7 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT/ ^{31}P / ^{13}C arom./ ^{13}C aliph./ H,H-COSY-LR), au061110.ser (AM400: COL), au211/2102.ser (AM400: CHC arom./CHC aliph.), au121/2/3/4f.101 (AM400: NOE, eingestrahlt bei k/l/m/ Nullspektrum), au122101.ser (AM400: H,H-COSY), se071/2/3/5.101 (AM400: NOE, eingestrahlt bei n/o/t/Nullspektrum), se151/2/3f.136 (AM400: Gemisch **79** u. **24**; $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT), se181/2115.ser (AM400: Gemisch **79** u. **24**; CHC arom./CHC aliph.).

7.3.2.2.2 5-Diphenylphosphino-X-fluor-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (**25**)-(28), X = 14, 15, 16, 17, 18

Es wurde ein Gemisch von **25**, **26**, **27** und **28** im ungefähren Verhältnis von 10:13:10:11 (^{19}F -NMR) untersucht. Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.2.2.2 beschrieben.

Tab. 59: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **25-28**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw LW [Hz]	HSQC*	HMBC*	Zuordnung
A1	s	159.93	$J_{\text{F,C}} \approx 245.4$ LW = 0.34		i1?, j3?, j4 o. k1?, k2?, n2?, n4?, o3-r3?, s4?	C-14 25 o. C-15 26
A2	s	159.93	$J_{\text{F,C}} \approx 245.4$ LW = 0.38		i1?, j3?, j4 o. k1?, k2?, n2?, n4?, o3-r3?, s4?	C-15 26 o. C-14 25

* Die HSQC- und HMBC-Spektren wurden freundlicherweise von Fr. Dr. K. Ibrom, Universität Magdeburg, aufgenommen.

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw LW [Hz]	HSQC*	HMBC*	Zuordnung
A3	s	159.82	$J_{\text{F,C}} = 245.59$ LW = 0.42		g3, l4, m4, t1	C-17 27
A4	s	158.74	$J_{\text{F,C}} = 245.05$ LW = 0.38		h1, j4 o. k1, n3, t4	C-18 28
B1	s	139.63	$J_{\text{P,C}} = 21.68$ LW = 0.34		k4, m3, s2	C-4 26
B2	s	139.01	$J_{\text{P,C}} = 21.09$ LW = 0.36		k3, m2, s3	C-4 25
B3	s	138.86	$J_{\text{F,C}} = 7.59$ LW = 0.36		k2	C-16 25
B4	s	138.73	$J_{\text{F,C}} = 7.41$ LW = 0.30		h1, o3-r3?	C-16 28
C1	s	138.68	$J_{\text{F,C}} = 7.48$ LW = 0.65		i1, o3-r3?	C-13 26
C2	s	138.61	$J_{\text{P,C}} = 19.70$ LW = 0.33		l1, n1, t1 o. t2	C-4 28
C3	s	138.36	$J_{\text{F,C}} = 7.29$ LW = 0.27		g3	C-13 27
C4	s	138.28	$J_{\text{P,C}} = 20.89$ LW = 0.28		l2, m1	C-4 27
D1	s	136.75	$J_{\text{P,C}} = 8.38$ LW = 0.42			C_{ipso} Ph
D2	s	136.72	$J_{\text{P,C}} = 8.07$ LW = 0.35			C_{ipso} Ph
D3	s	136.60	$J_{\text{P,C}} = 7.89$ LW = 0.32			C_{ipso} Ph
D4	s	136.41	$J_{\text{P,C}} = 8.87$ $J_{\text{F,C}} = 1.76$			C_{ipso} Ph
E1	s	136.36	$J_{\text{P,C}} = 11.78$ LW = 0.27			C_{ipso} Ph
E2	s	136.22	$J_{\text{P,C}} = 10.90$ LW = 0.30			C_{ipso} Ph
E3	s	136.12	$J_{\text{P,C}} = 1.12$ LW = 0.30		g4, o3-r3	C-7 25
E4	s	136.02	$J_{\text{P,C}} = 10.63$ LW = 0.30			C_{ipso} Ph
F1	s	135.61	$J_{\text{P,C}} = 1.06$ LW = 0.51		r4	C-7 26
F2	s	135.56	$J_{\text{P,C}} = 10.14$ LW = 0.33			C_{ipso} Ph
F3	s	135.41	$J_{\text{P,C}} = 0.80$ LW = 0.34		s1	C-7 27
F4	s	135.39	$J_{\text{P,C}} = 11.39$ LW = 0.31		d1?, g4?, m1?, m2?	C-5 25 o. C-5 27
G1	s	135.38	$J_{\text{P,C}} \approx 12.6$		d1?, g4?, m1?, m2?	C-5 27 o. C-5 25

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw LW [Hz]	HSQC*	HMBC*	Zuordnung
G2	d	135.20	$J_{\text{P,C}} = 20.72$ $J_{\text{F,C}} = 1.46$	a1-c4		C _{ortho} Ph
G3	s	135.20	$J_{\text{P,C}} = 11.56$ LW = 0.46		n1	C-5 28
G4	s	135.09	$J_{\text{P,C}} = 11.85$ LW = 0.31		m3, s2	C-5 26
H1	d	134.95	$J_{\text{P,C}} = 20.79$ LW = 0.35	a1-c4		C _{ortho} Ph
H2	d	134.92	$J_{\text{P,C}} = 21.01$ LW = 0.35	a1-c4		C _{ortho} Ph
H3	d	134.71	$J_{\text{P,C}} = 20.24$ $J_{\text{F,C}} = 1.72$	a1-c4		C _{ortho} Ph
H4	s	134.66	$J_{\text{P,C}} = 1.37$ LW = 0.53		f4, o3-r3	C-7 28
I1	d	133.46	$J_{\text{P,C}} \approx 19.9$ LW = 0.50	h3 o. f3		C _{ortho} Ph
I2	d	133.45	$J_{\text{P,C}} = 19.46$ LW = 0.35	f3 o. h3		C _{ortho} Ph
I3	d	133.29	$J_{\text{P,C}} = 19.11$ LW = 0.35	g1 o. g2		C _{ortho} Ph
I4	d	133.28	LW = 0.82	k4	i4, o3-r3, r4	C-6 26
J1	d	133.23	$J_{\text{P,C}} = 19.05$ LW = 0.35	g2 o. g1		C _{ortho} Ph
J2	d	132.82	$J_{\text{P,C}} = 0.72$ LW = 0.41	k3	h4, o3-r3	C-6 25
J3	d	131.84	$J_{\text{P,C}} = 0.42$ LW = 0.24	l2	i2, o3-r3, s1	C-6 27
J4	d	131.47	$J_{\text{F,C}} = 4.10$ LW = 0.51	h1	i3, n3, t4	C-14 28
K1	d	131.44	$J_{\text{F,C}} = 4.27$ LW = 0.58	g3	m4, t1	C-15 27
K2	d	131.39	$J_{\text{F,C}} = 4.50$ LW = 0.51	k2	n2, s4	C-18 25
K3	d	131.21	LW = 3.21	l1	h2, o3-r3	C-6 28
K4	d	130.98	$J_{\text{P,C}} = 4.26$ LW = 0.59	g4	m2, s3	C-9 25
L1	d	130.93	$J_{\text{P,C}} = 2.60$ $J_{\text{F,C}} = 4.60$	i1	n4	C-17 26
L2	d	130.89	$J_{\text{P,C}} \approx 3.9$ LW = 0.78	f4	n1, t2	C-9 28
L3	d	130.87	LW = 0.60	d1 o. i4	k4?, r4	C-8 26
L4	d	130.87	$J_{\text{P,C}} = 3.71$ LW = 0.62	i4 o. d1	k4?, m1	C-9 27
M1	d	130.49	LW = 0.46	h2	l1, o3-r3	C-8 28

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw LW [Hz]	HSQC*	HMBC*	Zuordnung
M2	d	130.36	LW = 0.44	i2	l2, o3-r3, s1	C-8 27
M3	d	129.37	$J_{\text{P,C}} \approx 4.6$ $J_{\text{F,C}} \geq 0.29$	f2	m3, s2	C-9 26
M4	d	129.36	$J_{\text{P,C}} = 0.70$ LW = 0.43	a1-c4		C _{para} Ph
N1	d	129.34	$J_{\text{P,C}} \approx 0.7$ LW = 0.41	a1-c4		C _{para} Ph
N2	d	129.25	$J_{\text{P,C}} = 0.72$ LW = 0.39	a1-c4		C _{para} Ph
N3	d	129.02	$J_{\text{P,C}} = 0.56$ LW = 0.33	a1-c4		C _{para} Ph
N4	d	128.89	LW = 0.63	h4	k3, o3-r3	C-8 25
O1	d	128.73	$J_{\text{P,C}} \approx 7.6$ LW = 0.36	a1-c4 o. d2-f1		C _{meta} Ph
O2	d	128.70	$J_{\text{P,C}} = 7.58$ LW = 0.35	a1-c4 o. d2-f1		C _{meta} Ph
O3	d	128.69	$J_{\text{P,C}} = 6.66$ $J_{\text{F,C}} = 0.57$	a1-c4 o. d2-f1		C _{meta} Ph
O4	d	128.66	LW = 0.42	a1-c4 o. d2-f1		C _{para} Ph
P1	d	128.65	$J_{\text{P,C}} \approx 7.4$ LW = 0.36	a1-c4 o. d2-f1		C _{meta} Ph
P2	d	128.61	$J_{\text{P,C}} \approx 0.6$ LW = 0.32	a1-c4 o. d2-f1		C _{para} Ph
P3	d	128.55	LW = 0.58	a1-c4 o. d2-f1		C _{para} Ph
P4	d	128.55	$J_{\text{P,C}} = 7.15$ LW = 0.39	a1-c4 o. d2-f1		C _{meta} Ph
Q1	d	128.54	$J_{\text{P,C}} = 7.18$ LW = 0.37	a1-c4 o. d2-f1		C _{meta} Ph
Q2	d	128.50	$J_{\text{P,C}} = 6.91$ LW = 0.36	a1-c4 o. d2-f1		C _{meta} Ph
Q3	d	128.49	$J_{\text{P,C}} = 6.79$ LW = 0.35	a1-c4 o. d2-f1		C _{meta} Ph
Q4	d	128.44	LW = 0.37	d2-f1		C _{para} Ph
R1	d	125.40	$J_{\text{F,C}} = 3.13$ LW = 0.45	l3	j4 o. k1, o3-r3	C-18 26
R2	d	125.03	$J_{\text{F,C}} = 3.09$ LW = 0.46	i3	h1, j4 o. k1, o2, o3-r3	C-15 28
R3	d	124.95	$J_{\text{F,C}} = 3.09$ LW = 0.43	j1	l4, o3-r3	C-14 27
R4	d	124.62	$J_{\text{P,C}} = 2.38$ $J_{\text{F,C}} = 3.03$	j2	j3, o1	C-17 25
S1	s	123.86	$J_{\text{F,C}} = 14.64$ LW = 0.35		j1, l4, m4, t1 o. t2	C-16 27

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw LW [Hz]	HSQC*	HMBC*	Zuordnung
S2	s	123.53	$J_{\text{F,C}} = 14.07$ LW = 0.30		i3, j4 o. k1, n3, t4	C-13 28
S3	s	122.57	$J_{\text{F,C}} = 14.58$ LW = 0.35		j4 o. k1, l3, n4, o3-r3	C-16 26
S4	s	122.53	$J_{\text{F,C}} = 14.61$ LW = 0.31		j2, j3, n2, s3 o. s4	C-13 25
T1	d	116.36	$J_{\text{F,C}} = 23.34$ LW = 0.48	l4	g3, o3-r3(w)	C-18 27
T2	d	116.16	$J_{\text{F,C}} = 22.69$ LW = 0.45	j3	k2, o1	C-15 25
T3	d	116.05	$J_{\text{P,C}} = 3.15$ $J_{\text{F,C}} = 22.93$	j4 o. k1	o2	C-17 28
T4	d	116.00	$J_{\text{F,C}} = 22.22$ LW = 0.42	k1 o. j4	i1, l3, o3-r3	C-14 26
U1	t	38.30	LW = 0.68	s1, o3-r3	i2, l2, o3-r3	C-10 27
U2	t	38.19	LW = 0.67	r4, o3-r3	i4, k4	C-10 26
U3	t	37.89	$J_{\text{F,C}} \approx 2.7$	o2, o3-r3	h4?, i3?, k3?, n1?, n2?, t2?	C-1 28
U4	t	37.89	LW = 0.73	o3-r3	h4?, i3?, k3?, n1?, n2?, t2?	C-10 25
V1	t	37.80	$J_{\text{F,C}} \approx 1.8$	o1, o3-r3	j2?, j3?, l4?, m2?, s3?	C-12 27 o. C-1 25
V2	t	37.80	$J_{\text{F,C}} \approx 1.8$	o3-r3	j2?, j3?, l4?, m2?, s3?	C-1 25 o. C-12 27
V3	t	37.72	$J_{\text{F,C}} = 1.77$ LW = 0.78	o3-r3	l3	C-12 26
V4	t	37.62	LW = 0.69	o3-r3	h2, l1, n3, t4	C-10 28
W1	t	36.23	$J_{\text{P,C}} = 24.95$ LW = 1.48	m3, s2	f2, n4, o3-r3	C-3 26
W2	t	36.04	$J_{\text{P,C}} = 24.00$ LW = 1.41	n1, t2	f4(w), o2	C-3 28
W3	t	35.91	$J_{\text{P,C}} = 25.26$ LW = 1.40	m2, s3	g4, o1	C-3 25
W4	t	34.60	$J_{\text{P,C}} = 29.88$ LW = 0.58	m1, t3	d1, m4, t1	C-3 27
X1	t	31.58	$J_{\text{F,C}} \geq 1.80$	n4, o3-r3	i1, m3, s2	C-1 26
X2	t	30.46	$J_{\text{F,C}} \geq 2.84$	n2, s4	k2, o3-r3	C-12 25
X3	t	29.28	$J_{\text{F,C}} = 3.61$ LW = 1.67	m4, t1	g3, m1, t3	C-1 27

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw LW [Hz]	HSQC*	HMBC*	Zuordnung
X4	t	29.11	$J_{\text{F,C}} = 3.49$ LW = 1.57	n3, t4	h1, o3-r3	C-12 28

Tab. 60: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **25-28**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a1-c4	7.52-7.38	m	24.9H	12 Phenyl-H		a1-c4	
d1	7.26	m	33.1H (d1-h3)	9-H 27		i2	s1(w), t3
d2-f1	7.29-7.20	m		8 Phenyl-H		d2-f1	
f2	7.19	m		9-H 26		i4	s2
f3	7.16	m		H _{ortho} -Phenyl			
f4	7.15	m		9-H 28		h2	t1 o. t2
g1	≈ 7.14	m		H _{ortho} -Phenyl			
g2	≈ 7.12	m		H _{ortho} -Phenyl			
g3	7.12	m		15-H 27		j1	t1 o. t2
g4	7.09	m		9-H 25		h4	s3
h1	7.07	m		14-H 28		i3	t4
h2	7.06	m		8-H 28		l1	o3-r3
h3	7.05	m		H _{ortho} -Phenyl			
h4	6.98	br. dd	6.7H (h4-i4)	8-H 25	$J_{8\text{-H},9\text{-H}} = 7.9$ $J_{6\text{-H},8\text{-H}} \geq 1.3$	k3(w)	
i1	6.93	t		17-H 26	$J_{\text{F},17\text{-H}} = 7.9$ $J_{17\text{-H},18\text{-H}} = 7.9$ LW = 1.2	l3	n4, o3-r3
i2	6.89	dd		8-H 27		l2(w)	
i3	6.89	dd		15-H 28		j4 o. k1	
i4	6.87	dd		8-H 26	$J_{6\text{-H},8\text{-H}} = 1.9$	k4(w)	
j1	6.79	dd	1.1H	14-H 27	$J_{14\text{-H},15\text{-H}} = 7.9$ $J_{14\text{-H},18\text{-H}} = 1.8$	l4	
j2	6.75	m	2.4H (j2+j3)	17-H 25	$J_{17\text{-H},18\text{-H}} = 7.7$ $J_{15\text{-H},17\text{-H}} = 1.6$ LW = 1.3	k2	
j3	6.74	m		15-H 25	$J_{\text{F},15\text{-H}} = 11.2$		o1, o3-r3, s4(w)
j4	6.68	dd	2.6H (j4+k1)	17-H 28 o. 14-H 26	$J_{\text{F},\text{H}} \approx 10.2$ $J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.6$		o3-r3?
k1	6.68	dd		14-H 26 o. 17-H 28	$J_{\text{F},\text{H}} \approx 11.8$ $J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.6$		o3-r3?
k2	6.60	m (\approx t)	1.2H	18-H 25	$J_{\text{F},18\text{-H}} = 8.1$		s4
k3	6.47	dd	2.7H (k3+k4)	6-H 25	$J_{\text{P},6\text{-H}} \approx 5.2$		o3-r3

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
k4	6.47	dd		6-H 26	$J_{\text{P},6-\text{H}} \approx 5.0$		o3-r3
l1	6.37	br. d	1.1H	6-H 28	$J_{\text{P},6-\text{H}} = 5.6$		o3-r3
l2	6.33	dd	1.1H	6-H 27	$J_{\text{P},6-\text{H}} = 5.3$ $J_{6-\text{H},8-\text{H}} = 2.0$		s1, o3-r3
l3	6.29	dd	2.5H (l3+l4)	18-H 26	$J_{14-\text{H},18-\text{H}} \geq 1.6$	j4 o. k1	o3-r3
l4	6.26	dd		18-H 27	$J_{\text{F},18-\text{H}} \approx 9.8$		o3-r3
m1	4.84	dd	1.0H	3-H _{syn} 27	$J_{\text{P},3-\text{Hsyn}} = 8.3$ $J_{3-\text{Hsyn},3-\text{Hanti}} = 15.9$	t3	m4
m2	4.49	dd	1.1H	3-H _{syn} 25	$J_{\text{P},3-\text{Hsyn}} = 5.9$ $J_{3-\text{Hsyn},3-\text{Hanti}} = 15.3$	s3	o1
m3	4.43	dd	3.7H (m3-n1)	3-H _{syn} 26	$J_{\text{P},3-\text{Hsyn}} = 5.7$ $J_{3-\text{Hsyn},3-\text{Hanti}} = 15.5$	s2	o3-r3
m4	4.39	d		1-H _{syn} 27	$J_{1-\text{Hsyn},1-\text{Hanti}} \approx 14.3$	t1 o. t2	
n1	4.38	dd		3-H _{syn} 28	$J_{\text{P},3-\text{Hsyn}} = 5.8$ $J_{3-\text{Hsyn},3-\text{Hanti}} = 15.4$	t1 o. t2	o2
n2	4.01	d	5.0H (n2-o1)	12-H _{syn} 25	$J_{12-\text{Hsyn},12-\text{Hanti}} = 15.0$	s4	
n3	3.99	d		12-H _{syn} 28	$J_{12-\text{Hsyn},12-\text{Hanti}} = 14.6$	t4	o3-r3
n4	3.97	d		1-H _{syn} o. -H _{anti} 26	$J_{1-\text{Hsyn},1-\text{Hanti}} = 14.9$	o3-r3	s2
o1	3.96	d		1-H _{syn} o. -H _{anti} 25	$J_{10-\text{Hsyn},10-\text{Hanti}} = 14.9$	o3-r3	
o2	3.88	d	1.2H	1-H _{syn} o. -H _{anti} 28	$J_{1-\text{Hsyn},1-\text{Hanti}} = 14.7$	o3-r3	k1 o. j4
o3-r3	3.73-3.57	m	19.4 (o3-s1)	25: 1-H _{syn} o. -H _{anti} 10-H _{syn} u. -H _{anti} 26: 1-H _{syn} o. -H _{anti} 10-H _{syn} o. -H _{anti} 12-H _{syn} u. -H _{anti} 27: 10-H _{syn} o. -H _{anti} 12-H _{syn} u. -H _{anti} 28: 1-H _{syn} o. -H _{anti} 10-H _{syn} u. -H _{anti}			
r4	3.55	d		10-H _{syn} o. -H _{anti} 26	$J_{10-\text{Hsyn},10-\text{Hanti}} \approx 14.9$		
s1	3.52	d		10-H _{syn} o. -H _{anti} 27	$J_{10-\text{Hsyn},10-\text{Hanti}} \approx 14.8$	o3-r3	
s2	3.47	d	1.6H	3-H _{anti} 26			o3-r3 o. r4
s3	3.41	d	4.6H (s3-t2)	3-H _{anti} 25			o3-r3
s4	3.41	d		12-H _{anti} 25			o3-r3
t1	3.37	d		1-H _{anti} 27			o3-r3?
t2	3.37	d		3-H _{anti} 28			o3-r3?
t3	3.31	d	2.2H (t3+t4)	3-H _{anti} 27			

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
t4	3.30	d		12-H _{anti} 28			k1 o. j4(w)

Das Spinssystem der aromatischen Protonen 15-H, 17-H und 18-H der pseudo-*para*-Verbindung **25** (Signale k2, j2, j3) wurde iterativ als ABCX-System ($X = ^{19}\text{F}$) analysiert (R-Faktor = 1.0 %).

Die chemischen Verschiebungen der Protonen a1-h3 und o3-r3 wurden dem H,C-HSQC-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

Tab. 61: ^{19}F -NMR-Daten (188.31 MHz) von **25-28**

Signal	$\delta(^{19}\text{F})$	Multi.	Integral	$J_{\text{P,F}}$ bzw. LW [Hz]	F,H-HETCOR	Zuordnung
α	-116.06	d	1.0	$J_{\text{P,F}} = 51.38$ LW = 1.18	g3, l4	27
β	-117.97	s	1.3	LW = 7.96	i1, j4 o. k1	26
γ	-118.89	s	1.1	LW = 3.48	h1, k1 o. j4	28
δ	-119.14	s	1.0	LW = 9.46	j3, k2(w)	25

Tab. 62: ^{31}P -NMR-Daten (81.01 MHz) von **25-28**

Signal	$\delta(^{31}\text{P})$	Multi.	Integral	$J_{\text{P,F}}$ bzw. LW [Hz]	Zuordnung
Ξ	-11.16	s	0.9	LW = 2.29	28
Π	-12.13	s	1.0	LW = 2.05	25
Ψ	-13.60	s	1.3	LW = 1.46	26
Ω	-13.69	d	1.0	$J_{\text{P,F}} = 51.38$ LW = 0.63	27

NMR-Spektren: rit01306/1/3/6 (DMX400: ^1H /HSQC/HMBC),
 rit57669_ne/3/4/6 (DPX200: F,H-HETCOR/ $^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$), rit57669_ne/8/10/11/
 14/15 (DRX400: ^{13}C /H,H-COSY/H,H-COSY-LR/ ^{13}C arom./ ^{13}C aliph.),
 rit58028_ne/4/12 (DRX400: $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}/^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$), c3282rit.003 (AM400: APT,
 nur C_{qua}), f4689rit.002-010 (AC200: ^{19}F , C₂D₂Cl₄: 25 °C/30 °C/40 °C/
 50 °C/60 °C/70 °C/80 °C/90 °C/100 °C), rit58988_ne/1/3/9 (DPX200: ^{31}P ,
 C₂D₂Cl₄: 25 °C/38 °C/87 °C), rit58988_ne/2/4/10 (DPX200: ^{19}F , C₂D₂Cl₄:

25 °C/38 °C/87 °C), f3760rit.002 (AC200: ^{19}F , Aceton- d_6), f3759rit.002 (AC200: ^{19}F , C_6D_6), f3327rit.002 (AC200: ^{19}F , CD_2Cl_2), rit57960_ne/2 (DRX400: ^{19}F , DMSO- d_6), rit59105_ne/2/6/7/8/12 (DPX200: $^1\text{H}/^1\text{H}\{\text{sel. } ^{31}\text{P}\}$, eingestrahlt bei $\Pi/\Xi/\Psi/\Omega$).

7.3.2.2.3 4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (29)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.2.2.3 beschrieben.

Tab. 63: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **29**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	$J_{\text{P,C}}$ bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	143.86	$J_{\text{P,C}} = 21.52$		j, m, n, p, t	C-3
B	s	139.80	$J_{\text{P,C}} = 0.17$		i, l, o, p	C-14
C	s	139.65	$J_{\text{P,C}} = 1.27$		k, q, u	C-6
D	s	139.41	LW = 0.20		g, h, r/s	C-11
E	s	137.70	$J_{\text{P,C}} = 9.02$		d/e	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{II}}$
F	s	137.15	$J_{\text{P,C}} = 10.44$		k, n, t	C-4
G	s	136.58	$J_{\text{P,C}} = 10.71$		a/b/c	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{I}}$
H	d	135.80	$J_{\text{P,C}} = 0.33$	m	j, q, u	C-5
I	d	135.28	$J_{\text{P,C}} = 21.2$	a o. b o. c	a/b/c	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$
J	d	134.34	$J_{\text{P,C}} = 5.41$	k	n, t	C-8
K	d	133.56	$J_{\text{P,C}} \geq 0.30$	j	m, q, u	C-7
L	d	133.22	$J_{\text{P,C}} = 19.08$	f	d/e	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$
M	d	133.16	LW = 0.26	h	o, p	C-13
N	d	132.80	$J_{\text{P,C}} = 0.33$	i	l, r/s	C-12
O	d	132.23	$J_{\text{P,C}} = 0.45$	l	i, r/s	C-16
P	d	130.64	$J_{\text{P,C}} = 5.88$	g	h, o, p	C-15
Q	d	129.24	$J_{\text{P,C}} = 0.86$	a o. b o. c	a/b/c	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$
R	d	128.67	$J_{\text{P,C}} = 7.70$	a o. b o. c	a/b/c	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$
S	d	128.39	LW = 0.67	d o. e	f	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$
T	d	128.25	$J_{\text{P,C}} = 6.82$	d o. e		$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$
U	t	35.25	LW = 0.42	r, s	l, u	C-10
V	t	35.14	LW = 0.30	q, u	m, r/s	C-9
W	t	34.91	$J_{\text{P,C}} = 14.28$	n, t	k, o	C-2
X	t	34.31	$J_{\text{P,C}} = 1.71$	o, p	g, h, n, t	C-1

Tab. 64: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **29**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a	7.39	m	5H (a+b+c)	Ph^{I}			
b	7.39	m		Ph^{I}			
c	7.39	m		Ph^{I}			
d	7.23	m	6H (d+e+f+g)	H_{meta} o. H_{para} Ph^{II}			
e	7.22	m		H_{meta} o. H_{para} Ph^{II}			
f	7.22	m		H_{ortho} Ph^{II}			
g	7.21	m		15-H		l, h	o, p(w), r/s(w)
h	6.54	dd	1H	13-H	$J_{13-\text{H},15-\text{H}} = 2.0$ $J_{12-\text{H},13-\text{H}} = 7.8$ itr. LW = 1.2	i?	p
i	6.51	dd	1H	12-H	$J_{12-\text{H},16-\text{H}} = 2.0$ itr. LW = 1.1	l	r/s
j	6.50	dd	1H	7-H	$J_{7-\text{H},8-\text{H}} = 7.7$ $J_{7-\text{H},5-\text{H}} = 1.9$ itr. LW = 1.0	m	q
k	6.45	dd	1H	8-H	$J_{\text{P},8-\text{H}} = 5.8$ itr. LW = 1.0		n(w), t
l	6.20	dd	1H	16-H	$J_{15-\text{H},16-\text{H}} = 7.9$ itr. LW = 1.2		o(w), p(w), s/r
m	5.72	dd	1H	5-H	$J_{\text{P},5-\text{H}} = 7.6$ itr. LW = 1.2		n(w), q(w), t(w), u
n	3.55	m	1H	2- H_{syn}	LW = 1.5	o, p, t	
o	3.48	m	1H	1- H_{syn}		p, t	
p	3.07	m	1H	1- H_{anti}		t	
q	3.00	m	3H (q+r+s)	9- H_{anti}		u, r, s	
r	2.95	m		10-H		s, u	
s	2.93	m		10-H		u	
t	2.80	m	1H	2- H_{anti}	$J_{\text{P},2-\text{H}_{\text{anti}}} = 2.2$		
u	2.68	m	1H	9- H_{syn}			

Die Spinsysteme der aromatischen Cyclophanprotonen (ABCDX und ABCX; X = ^{31}P) in CDCl_3 wurden iterativ analysiert (R-Faktor = 0.8 %). Die chemischen Verschiebungen der Brückenprotonen in CDCl_3 wurden aus dem H,C.HMQC-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

Tab. 65: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz, Benzol- d_6) der Brückenprotonen von **29**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Zuordnung	J [Hz]
n	3.65	2- H_{syn}	$J_{2-\text{H}_{\text{syn}},2-\text{H}_{\text{anti}}} = -13.6$ $J_{2-\text{H}_{\text{syn}},1-\text{H}_{\text{anti}}} = 2.4$

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Zuordnung	J [Hz]
			$J_{2\text{-Hsyn},1\text{-Hsyn}} = 10.2$
o	3.54	1-H _{syn}	$J_{1\text{-Hsyn},1\text{-Hanti}} = -12.9$ $J_{1\text{-Hsyn},2\text{-Hanti}} = 5.6$
p	2.89	1-H _{anti}	$J_{1\text{-Hanti},2\text{-Hanti}} = 10.6$
q	2.69	9-H _{anti}	$J_{9\text{-Hsyn},9\text{-Hanti}} = -13.7$ $J_{9\text{-Hanti},10\text{-Hanti}} = 10.1$ $J_{9\text{-Hanti},10\text{-Hsyn}} = 4.0$
r	2.662	10-H _{syn}	$J_{10\text{-Hsyn},10\text{-Hanti}} = -13.6$ $J_{9\text{-Hsyn},10\text{-Hsyn}} = 11.1$
s	2.658	10-H _{anti}	$J_{9\text{-Hsyn},10\text{-Hanti}} = 5.0$
t	2.58	2-H _{anti}	$J_{\text{P},2\text{-Hanti}} = 2.3$
u	2.40	9-H _{syn}	

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum (Benzol- d_6) der Brückenprotonen wurde iterativ analysiert (zwei unabhängige ABCD-Spinsysteme, R-Faktor = 0.9 %) (**Abb. 72**, Kap. 3.2.2.3). Die Zuordnung der Protonensignale r und s ist austauschbar.

161.98 MHz, ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -2.85$

NMR-Spektren: rit55546_ne/1/2/3/4/5/6/7/8/10/11/15 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT/ $^{31}\text{P}/^{13}\text{C}$ arom./ ^{13}C aliph./H,H-COSY/H,HCOSY-LR/ HMQC/HMBC/CHC), rit55672_ne/1/2/3/5/6/7/8 (DRX400, Benzol- d_6 : $^1\text{H}/\text{H,H-COSY}/^1\text{H}$ nicht homoentkoppelt/ $^1\text{H}\{\text{i}\}/^1\text{H}\{\text{h u. i}\}/^1\text{H}\{\text{h}\}/^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$), rit55848_ne/1/2 (DRX400: Gemisch **86** u. **29**; $^1\text{H}/^{13}\text{C}$), rit56958_ne/5 (DRX400: Gemisch **86** u. **29**; HSQC).

7.3.2.2.4 4-Diphenylphosphino-X-fluor[2.2]paracyclophan (**30**)-(32), X = 12, 13, 16

Die Paracyclophane **30**, **31** und **32** lagen im Verhältnis 2:2:3 (^{19}F - und ^{31}P -NMR) vor und wurden im Gemisch NMR-spektroskopisch untersucht. Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.2.2.4 beschrieben.

Tab. 66: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **30-32**

Signal	m	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	I_{rel}	Zuordnung
A1	s	161.74	$J_{\text{F,C}} = 245.55$ LW = 0.36		g1, l1(w), o2/o3	2C _{qua}	C-13 31
A2	s	161.17	$J_{\text{F,C}} = 245.33$ LW = 0.76		k1, k3(w), o1, t3	2C _{qua}	C-12 30
A3	s	160.88	$J_{\text{F,C}} = 245.70$ LW = 0.52		h2(w), i1/i2, o2/o3, t2	3C _{qua}	C-16 32
B1	s	144.02	$J_{\text{P,C}} = 20.97$ LW = 0.33		h3, l2, m2-n2, p1-t1	2C _{qua}	C-3 31
B2	s	143.27	$J_{\text{F,C}} = 7.26$ $J_{\text{P,C}} = 0.32$		i1/i2	3C _{qua}	C-14 32
B3	s	143.19	$J_{\text{P,C}} = 21.08$ LW = 0.34		l3, m1	2C _{qua}	C-3 30
C1	s	142.95	$J_{\text{P,C}} = 20.36$ LW = 0.32		j2, j3	3C _{qua}	C-3 32
C2	s	142.82	$J_{\text{F,C}} = 7.12$ LW = 0.39		k1	2C _{qua}	C-14 30
C3	s	142.67	$J_{\text{F,C}} = 7.09$ LW = 0.53		g1	2C _{qua}	C-11 31
D1	s	139.75	$J_{\text{P,C}} \approx 1.6$ LW = 0.39		i3, p1-t1, t3, o1	2C _{qua}	C-6 30
D2	s	139.65	$J_{\text{P,C}} = 1.61$ LW = 0.34		i1/i2, p1-t1, o3, t2	3C _{qua}	C-6 32
D3	s	138.90	$J_{\text{P,C}} = 1.35$ LW = 0.34		h1, p1-t1	2C _{qua}	C-6 31
E1	s	137.75	$J_{\text{P,C}} = 10.06$ LW = 0.48		h1, p1-t1	2C _{qua}	C-4 31
E2	s	137.28	$J_{\text{P,C}} = 10.98$ LW = 0.84		i3, m1, p1-t1	2C _{qua}	C-4 30
E3-F3	s	137.25-137.08			d1-f3		4 \times C _{ipso} Ph
G1	s	136.99	$J_{\text{P,C}} = 9.24$ LW = 0.72		i1/i2, p1-t1	3C _{qua}	C-4 32
G2	d	136.13	$J_{\text{P,C}} \geq 0.29$	l3	g3, i3, p1-t1	2CH	C-5 30
G3	s	136.00	$J_{\text{P,C}} = 9.24$ LW = 0.58		a1-c3?		C _{ipso} Ph
H1	s	135.98	$J_{\text{P,C}} = 9.28$ LW = 0.41		a1-c3?		C _{ipso} Ph
H2	d	135.56	$J \approx 0.7$	l2	h3	2CH	C-5 31
H3	d	135.39	$J_{\text{F,C}} = 0.86$ $J_{\text{P,C}} = 20.78$	a1-c3	a1-c3	6CH	C _{ortho} Ph 32
I1	d	135.28	$J_{\text{P,C}} = 21.08$ LW = 0.49	a1-c3	a1-c3	4CH	C _{ortho} Ph

Signal	m	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	I_{rel}	Zuordnung
I2	d	135.27	$J_{\text{P,C}} = 21.09$ LW = 0.47	a1-c3	a1-c3	4CH	C_{ortho} Ph
I3	d	135.22	$J_{\text{F,C}} = 6.34$ LW = 0.73	i2	o3, t2	3CH	C-12 32
J1	d	134.45	$J_{\text{F,C}} = 6.16$ $J_{\text{P,C}} = 0.47$	k1 o. j3	o1, t3	2CH	C-16 30
J2	d	134.08	$J_{\text{P,C}} = 5.16$ LW = 0.63	i1	m2, p1-t1	3CH	C-8 32
J3	d	133.94	LW = 0.64	j2	j3/k1, p1-t1	3CH	C-7 32
K1	d	133.88	$J_{\text{P,C}} = 5.34$ LW = 0.62	i3	m1, p1-t1	2CH	C-8 30
K2	d	133.31	$J_{\text{P,C}} = 19.05$ LW = 0.46	d1-f3	d1-f3	6CH	C_{ortho} Ph
K3	d	133.20	$J_{\text{P,C}} = 19.08$ LW = 0.46	d1-f3	d1-f3	4CH	C_{ortho} Ph
L1	d	133.17	$J_{\text{P,C}} = 18.98$ LW = 0.47	d1-f3	d1-f3	4CH	C_{ortho} Ph
L2	d	133.16	LW = 0.84	h3	l2, p1-t1	2CH	C-7 31
L3	d	132.58	$J_{\text{F,C}} = 6.53$ $J_{\text{P,C}} = 5.48$	g1	n3-o3	2CH	C-15 31
M1	d	132.43	$J_{\text{F,C}} = 1.06$ $J_{\text{P,C}} = 1.06$	j3 o. k1	j2, p1-t1	3CH	C-5 32
M2	d	130.22	$J_{\text{F,C}} = 1.34$ $J_{\text{P,C}} = 5.56$	h1		2CH	C-8 31
M3	d	129.96	$J_{\text{F,C}} = 1.54$ LW = 1.04	g3	l3, p1-t1	2CH	C-7 30
N1	d	129.41	$J_{\text{P,C}} = 0.91$ LW = 0.73	a1-c3	a1-c3	2CH	C_{para} Ph
N2	d	129.39	$J_{\text{P,C}} = 0.93$ LW = 0.55	a1-c3	a1-c3	2CH	C_{para} Ph
N3	d	129.33	$J_{\text{P,C}} = 0.91$ LW = 0.61	a1-c3	a1-c3	3CH	C_{para} Ph
O1	d	128.69	$J_{\text{P,C}} = 7.84$ LW = 0.36	a1-c3 o. d1-f3	a1-c3 o. d1-f3	4CH	C_{meta} Ph
O2	d	128.69	$J_{\text{P,C}} = 7.84$ LW = 0.35	a1-c3 o. d1-f3	a1-c3 o. d1-f3	4CH	C_{meta} Ph
O3	d	128.63	$J_{\text{P,C}} \geq 0.47$	a1-c3 o. d1-f3	a1-c3 o. d1-f3	3CH	C_{para} Ph
P1	d	128.57	$J_{\text{P,C}} \geq 0.29$	a1-c3 o. d1-f3	a1-c3 o. d1-f3	2CH	C_{para} Ph
P2	d	128.56	$J_{\text{P,C}} = 7.89$ LW = 0.38	a1-c3 o. d1-f3	a1-c3 o. d1-f3	6CH	C_{meta} Ph
P3	d	128.54	LW = 0.70	a1-c3 o. d1-f3	a1-c3 o. d1-f3	2CH	C_{para} Ph

Signal	m	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	I_{rel}	Zuordnung
Q1	d	128.30	$J_{\text{P,C}} \approx 7.2$ LW = 0.60	d1-f3	d1-f3	10CH (Q1+Q2)	C_{meta} Ph
Q2	d	128.30	$J_{\text{P,C}} \approx 7.2$ LW = 0.60	d1-f3	d1-f3		C_{meta} Ph
Q3	d	128.29	$J_{\text{P,C}} = 6.93$ LW = 0.49	d1-f3	d1-f3	4CH	C_{meta} Ph
R1	d	128.03	$J_{\text{F,C}} = 2.65$ LW = 0.85	j1	h2, m2-n2, p1-t1	3CH	C-13 32
R2	d	127.32	$J_{\text{F,C}} = 2.83$ $J_{\text{P,C}} = 0.50$	k2	l1, p1-t1	2CH	C-16 31
R3	d	126.39	$J_{\text{F,C}} = 2.70$ $J_{\text{P,C}} = 5.93$	g2	k3, m2-n2	2CH	C-15 30
S1	s	125.91	$J_{\text{F,C}} = 18.05$ LW = 0.47		k2, l1, n3-o3	2C _{qua}	C-14 31
S2	s	125.70	$J_{\text{F,C}} = 17.94$ LW = 0.37		h2, j1, n3-o3, t2	3C _{qua}	C-11 32
S3	s	125.46	$J_{\text{F,C}} = 17.73$ LW = 0.45		g2, k3, n3-o3, p1-t1, t3	2C _{qua}	C-11 30
T1	d	122.19	$J_{\text{F,C}} = 22.36$ LW = 0.58	k3	g2, k1/j3, m2-n2	2CH	C-13 30
T2	d	121.75	$J_{\text{F,C}} = 21.98$ LW = 0.82	l1	g1, k2, p1-t1	2CH	C-12 31
T3	d	119.53	$J_{\text{F,C}} = 22.20$ $J_{\text{P,C}} = 6.79$	h2	i1/i2?, j1?, m2-n2	3CH	C-15 32
U1	t	34.70	LW = 0.96	p1-t1	l2	2CH ₂	C-9 31
U2	t	34.58	$J_{\text{P,C}} = 13.58$ LW = 0.98	m1, p1-t1	i1/i2/i3	2CH ₂	C-2 30
U3	t	34.49	$J_{\text{P,C}} = 13.72$ LW = 0.92	m2, p1-t1	i1/i2/i3	3CH ₂	C-2 32
V1	t	34.37	$J_{\text{F,C}} = 1.64$ LW = 0.67	p1-t1	k2	2CH ₂	C-10 31
V2	t	33.76	$J_{\text{F,C}} \approx 0.9$	p1-t1	l3	2CH ₂	C-9 30
V3	t	33.71	$J_{\text{F,C}} \geq 0.76$ $J_{\text{P,C}} = 12.57$	m3-n2, p1-t1	h1	2CH ₂	C-2 31
W1	t	33.54	$J_{\text{F,C}} = 1.06$ LW = 0.70	p1-t1	j2?, k1/j3	3CH ₂	C-9 32
W2	t	33.42	$J_{\text{F,C}} = 1.80$ $J_{\text{P,C}} = 1.80$	m3-n2, p1-t1	g2	2CH ₂	C-1 30
W3	t	33.34	$J_{\text{F,C}} = 1.55$ $J_{\text{P,C}} = 1.55$	m3-n2, p1-t1	h2, j1?	3CH ₂	C-1 32
X1	t	30.04	LW = 0.97	o3, t2	i1/i2	3CH ₂	C-10 32
X2	t	29.14	$J_{\text{F,C}} \geq 0.76$	o1, t3	k1/j3	2CH ₂	C-10 30
X3	t	28.62	$J_{\text{P,C}} = 2.44$ LW = 0.85	n3, o2	g1	2CH ₂	C-1 31

Tab. 67: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **30-32**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a1-c3	7.42-7.38	m		H Ph		a1-c3	
d1-f3	7.32-7.21	m		H Ph		d1-f3	
g1	7.23	m		15-H 31		k2	o2
g2	7.10	dt	2H	15-H 30	$J_{\text{P},15-\text{H}} = 1.7 \text{ Hz}$ $J_{15-\text{H},16-\text{H}} = 7.8 \text{ Hz}$ $J_{13-\text{H},15-\text{H}} = 1.7 \text{ Hz}$	k3, j3/k1	
g3	6.94	ddd	4H (g3+h1)	7-H 30	$J_{\text{F},7-\text{H}} = 3.1$ $J_{7-\text{H},8-\text{H}} = 7.7$ $J_{5-\text{H},7-\text{H}} = 2.0$	i3, l3	p1-t1
h1	6.92	ddd		8-H 31	$J_{\text{F},8-\text{H}} = 3.2$ $J_{\text{P},8-\text{H}} = 5.8$ $J_{7-\text{H},8-\text{H}} = 7.7$	h3	p1-t1
h2	6.72	dd	3H	15-H 32	$J_{\text{F},15-\text{H}} = 11.2$ $J_{13-\text{H},15-\text{H}} = 1.7$ LW = 1.0	j1	m3-n2, t2
h3	6.52	dd	16H (h3-j2)	7-H 31	$J_{5-\text{H},7-\text{H}} = 1.9$	l2	p1-t1
i1	6.50	t		12-H 32			
i2	6.50	dd		8-H 32			
i3	6.48	dd		8-H 30			m1, p1-t1
j1	6.45	dd		13-H 32	$J_{12-\text{H},13-\text{H}} = 7.9$		
j2	6.42	ddd		7-H 32	$J_{7-\text{H},8-\text{H}} = 7.7$ $J_{5-\text{H},7-\text{H}} = 1.9$ $J_{7-\text{H},?} \geq 0.6$	j3/k1, i1/i2	p1-t1
j3	6.16	t	5H (j3-h1)	16-H 30	$J_{\text{F}-\text{H},16-\text{H}} = 7.9$		n3/o1?
k1	6.16	dt		5-H 32	$J_{\text{F},5-\text{H}} = 2.4$ $J_{\text{P},5-\text{H}} = 8.1$		n3/o1?
k2	6.10	dd	2H	16-H 31	$J_{15-\text{H},16-\text{H}} = 7.9$ $J_{12-\text{H},16-\text{H}} = 1.7$	l1	p1-t1
k3	5.98	dd	4H (k3+l1)	13-H 30	$J_{\text{F},13-\text{H}} = 11.0$		p1-t1, t3
l1	5.96	dd		12-H 31	$J_{\text{F},12-\text{H}} = 11.0$		o2, p1-t1
l2	5.75	dd	2H	5-H 31	$J_{\text{P},5-\text{H}} = 7.8$		p1-t1
l3	5.67	dd	2H	5-H 30	$J_{\text{P},5-\text{H}} = 7.7$		p1-t1
m1	3.55	ddd	2H	2- H_{syn} 30		m3-n2, p1-t1	
m2	3.46	m	10H (m2-n2)	2- H_{syn} 32		m3-n2, p1-t1	
m3-n2	3.51-3-35	m		2- H_{syn} o. - H_{anti} 31 u. 1- H_{syn} o. - H_{anti} 30 u. 1- H_{syn} o. - H_{anti} 32		o2/o3, p1-t1	
n3	3.31	m	9H (n3-o3)	1- H_{syn} o. - H_{anti} 31			

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
o1	3.29	m		10-H _{syn} 30		t3	
o2	3.26	m		1-H _{syn} o. -H _{anti} 31		t2	
o3	3.26	m		10-H _{syn} 32			i1/i2
p1-t1	3.05-2.68	m	30H (p1-t1)	1-H _{syn} o. -H _{anti} 30 u. 2-H _{anti} 30 u. 9-H _{syn} u. -H _{anti} 30 u. 2-H _{syn} o. -H _{anti} 31 u. 9-H _{syn} u. -H _{anti} 31 u. 10-H _{syn} u. -H _{anti} 31 u. 1-H _{syn} o. -H _{anti} 32 u. 2-H _{anti} 32 u. 9-H _{syn} u. -H _{anti} 32		n3/o1/o2/o3, p1-t1	j3/k1
t2	2.58	dddd	3H	10-H _{anti} 32		p1-t1	i1/i2
t3	2.47	m	2H	10-H _{anti} 30		p1-t1	j3/k1

Chemische Verschiebungen der Protonen a1-g1 und m2-t1 wurden dem H,C-HMQC-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm). Durch die große Signaldichte ist keine Analyse der Spinsysteme der Brückenprotonen möglich.

Tab. 68: ^{19}F -NMR-Daten (188.31 MHz) von **30-32**

Signal	$\delta(^{19}\text{F})$	Multi.	Integral	$J_{\text{P,F}}$ bzw. LW [Hz]	F,H-HETCOR	Zuordnung
α	-112.93	s	2	LW = 0.18	g1, l1	pseudo- <i>meta</i> -Verbindung 31
β	-113.34	d	3	$J_{\text{P,F}} = 0.81$	h2, i1	pseudo- <i>ortho</i> -Verbindung 32
γ	-113.41	d	2	$J_{\text{P,F}} = 1.22$	k1, k3	pseudo- <i>para</i> -Verbindung 30

Tab. 69: ^{31}P -NMR-Daten (81.01 MHz) von **30-32**

Signal	$\delta(^{31}\text{P})$	Multi.	Integral	$J_{\text{P,F}}$ bzw. LW [Hz]	Zuordnung
Π	-2.19	d	3	$J_{\text{P,F}} = 0.81$	pseudo- <i>ortho</i> -Verbindung 32
Ψ	-2.73	s	2	LW = 0.18	pseudo- <i>meta</i> -Verbindung 31
Ω	-3.49	d	2	$J_{\text{P,F}} = 1.26$	pseudo- <i>para</i> -Verbindung 30

NMR-Spektren: rit56959_ne/1/6/8/9/10 (DRX400: $^1\text{H}/\text{H},\text{H}$ -COSY/HMQC/HMBC/H, H -COSY-LR), rit58027_ne/4/6 (DRX400: $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}/^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$), rit57655_ne/3/4/6 (DPX200: F,H-HETCOR/ $^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$), rit55653_ne/2/3/6/7 (DRX400: $^{13}\text{C}/\text{DEPT}/^{13}\text{C}$ arom./ ^{13}C aliph.).

7.3.2.2.5 4,12-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (33)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.2.2.5 beschrieben.

Tab. 70: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **33**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	Anzahl Linien	$J_{\text{P,C}}$ [Hz] bzw. LW	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	143.70	2	$^2J_{\text{P,C-3}} = 20.99$ LW = 0.41		d, i, j(w), m	C-3
B	s	139.83	2	$^3J_{\text{P,C-6}} = 1.42$ LW = 0.42		h, j, k, l, m	C-6
C	s	137.36	2	$^1J_{\text{P,C}} = 6.59$ LW = 0.65		f/g	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{II}}$
D	s	136.52	2	$^1J_{\text{P,C-4}} = 7.66$ LW = 0.58		h, m	C-4
E	s	136.22	2	$^1J_{\text{P,C}} = 8.70$ LW = 0.51		b/c	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{I}}$
F	d	136.04	1	LW = 0.89	i	d, k, l(w)	C-5
G	d	135.30	2	$^2J_{\text{P,C}} = 21.10$ LW = 0.57	a	b/c	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$
H	d	133.54	2	$^3J_{\text{P,C-8}} = 5.50$ LW = 0.68	h	j(w), m	C-8
I	d	133.20	2	$^2J_{\text{P,C}} = 18.95$ LW = 0.60	g	e?	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$
J	d	131.37	2	$^6J_{\text{P,C-7}} = 6.08$ LW = 0.80	d	i, k, l(w)	C-7
K	d	129.43	2	$^4J_{\text{P,C}} = 0.76$ LW = 0.43	b o. c	b/c	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$
L	d	128.73	2	$^3J_{\text{P,C}} = 7.98$ LW = 0.55	c o. b	a	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$
M	d	128.53	1	LW = 0.54	e	f/g	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$
N	d	128.29	2	$^3J_{\text{P,C}} = 7.07$ LW = 0.56	f		$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$
O	t	34.22	2	$^3J_{\text{P,C-2}} = 15.07$ LW = 0.79	j, m	h	C-2
P	t	33.96	2	$^4J_{\text{P,C-1}} \geq 0.75$	k, l	d, i	C-1

Tab. 71: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **33**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a	7.41	m	5H (a+b+c)	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$		b/c
b	7.40	m		H_{meta} o. $\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$		c?

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
c	7.40	m		H_{para} oder H_{meta} Ph^{I}		
d	7.25	m	6H (d+e+f+g)	7-H		i, h, l(w), k
e	7.24	m		H_{para} Ph^{II}		d/e/f/g?
f	7.23	m		H_{meta} Ph^{II}		g?
g	7.23	m		H_{ortho} Ph^{II}		
h	6.18	dd	1H	8-H	$J_{7-H,8-H} = 7.7$ $^4J_{P,8-H} = 5.8$ LW = 0.9 Hz	m
i	5.80	dd	1H	5-H	$J_{5-H,7-H} = 1.9$ $^3J_{P,5-H} = 7.8$	l, k(w)
j	3.46	m	1H	2- H_{syn}	$J_{P,2-H_{syn}} = 1.0$ $J_{2-H_{syn},2-H_{anti}} = -13.6$ $J_{2-H_{syn},1-H_{anti}} = 10.4$ $J_{1-H_{syn},2-H_{syn}} = 3.1$	k, l, m
k	3.35	m	1H	1- H_{anti}	$J_{1-H_{syn},1-H_{anti}} = -13.1$ $J_{1-H_{anti},2-H_{anti}} = 4.7$ $J_{P,1-H_{anti}} = 0.5$ (itr. LW = 0.6 Hz)	l, m
l	2.73	m	1H	1- H_{syn}	$J_{1-H_{syn},2-H_{anti}} = 10.7$ $J_{P,1-H_{syn}} = 0.6$ (itr. LW = 0.6 Hz)	m
m	2.63	m	1H	2- H_{anti}	$J_{P,2-H_{anti}} = 1.9$	

Die chemischen Verschiebungen der Protonensignale a-g wurden aus dem H,C-HMQC -Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm). Die Zuordnung der Brückenprotonen wurde durch eine iterative Analyse bestätigt (R-Faktor = 2.5 %) (**Abb. 88**, Kap. 3.2.2.5).

^{31}P -NMR (169.98 MHz): $\delta = -2.98$

NMR-Spektren: rit55885/4 (DRX400: ^{13}C), rit55886/1/5/6/7/8/9/10/11/12/13 (DRX400: ^{31}P /DEPT/H,H-COSY-LR/HMQC/HMBC/ ^{13}C arom./ ^{13}C aliph./ ^{31}P m. Sat./ ^1H /CHC), rit56030/1 (DRX400, Benzol- d_6 : ^1H).

7.3.2.2.6 4,16-Bis(diphenylphosphino)[2.2]paracyclophan (5)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.2.2.6 beschrieben.

Tab. 72: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **5**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	Anzahl Linien	$J_{\text{P,C}}$ [Hz] bzw. LW	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	143.29	2	$J_{\text{P,C}} = 15.6$ LW = 0.29		g, h, j, k, l, m	C-3
B	s	139.45	2	$J_{\text{P,C}} = 10.5$ LW = 0.41		f	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{II}}$
C	s	139.24	4	$\Sigma J_{\text{P,C}} = 1.97$		i, j, k, l	C-6
D	s	137.16	4	$\Sigma J_{\text{P,C}} = 11.07^*$		i, k, m	C-4
E	s	136.99	2	$J_{\text{P,C}} = 9.6$ LW = 0.55		a, b/c	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{I}}$
F	d	135.84	4	$J_{\text{P,C}} = 0.8$ $\Sigma J_{\text{P,C}} = 23.24^*$	a	c/b	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$
G	d	134.32	2	$J_{\text{P,C}} = 4.1$	i	k, m(w)	C-8
H	d	133.33	4	$\Sigma J_{\text{P,C}} = 8.01$	g	h, j(w), l	C-5
I	d	132.91	2	$J_{\text{P,C}} = 20.3$ LW = 0.52	d	e	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$
J	d	132.83	1	LW = 0.99	h	g, j, l	C-7
K	d	129.51	2	$J_{\text{P,C}} = 1.3$ LW = 0.73	b o. c	a	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$
L	d	128.55	2	$J_{\text{P,C}} \geq 0.8$	e	d	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$
M	d	128.45	2	$J_{\text{P,C}} = 8.6$ LW = 0.51	c o. b		$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$
N	d	128.25	2	$J_{\text{P,C}} = 7.6$ LW = 0.51	f		$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$
O	t	35.81	2	$J_{\text{P,C}} = 7.8$ LW = 0.93	k, m	i	C-2
P	t	33.23	2	$J_{\text{P,C}} = 2.7$ LW = 0.58	j, l	g/h	C-1

Tab. 73: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **5**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a	7.48	m	2H	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$		b/c
b	7.41	m	5H (b+c+d)	$\text{H}_{\text{meta}} \text{ o. } \text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$		
c	7.41	m		$\text{H}_{\text{para}} \text{ o. } \text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$		
d	7.36	m		$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$		e/f

* Abstand der äußeren, der vier Linien gleicher Intensität

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
e	7.20	m	3H (e+f)	$\text{H}_{para} \text{Ph}^{\text{II}}$		
f	7.19	m		$\text{H}_{meta} \text{Ph}^{\text{II}}$		
g	6.58	m	3H (g+h+i)	5-H	$^7J_{\text{P},5\text{-H}} \approx 1.1$ $^3J_{\text{P},5\text{-H}} = 8.7$ $J_{5\text{-H},7\text{-H}} = 1.4$ (itr. LW = 0.7)	
h	6.57	m		7-H	$J_{\text{P},7\text{-H}} = 1.5$ (itr. LW = 0.9)	l, j(w)
i	6.54	m		8-H	$^4J_{\text{P},8\text{-H}} = 5.4$ $J_{7\text{-H},8\text{-H}} = 7.7$ (itr. LW = 0.8)	m
j	3.08	m	3H (j+k+l)	1- H_{syn}	$J_{\text{P},1\text{-H}_{syn}} = 0.2$ $J_{1\text{-H}_{syn},1\text{-H}_{anti}} = -13.1$ $J_{1\text{-H}_{syn},2\text{-H}_{syn}} = 9.7$ $J_{1\text{-H}_{syn},2\text{-H}_{anti}} = 6.7$ (itr. LW = 1.6)	
k	3.00	m		2- H_{syn}	$J_{\text{P},2\text{-H}_{syn}} = 0.9$ $J_{2\text{-H}_{syn},2\text{-H}_{anti}} = -13.8$ $J_{2\text{-H}_{syn},1\text{-H}_{anti}} = 1.4$ (itr. LW = 1.5)	
l	2.95	m		1- H_{anti}	$J_{\text{P},1\text{-H}_{anti}} = 0.1$ $J_{1\text{-H}_{anti},2\text{-H}_{anti}} = 10.1$ (itr. LW = 1.4)	
m	2.61	m	1H	2- H_{anti}	$J_{\text{P},2\text{-H}_{anti}} = 1.3$ (itr. LW = 2.0)	

Die chemischen Verschiebungen der Phenylprotonen (Signale a-f) wurden dem H,C-HMBC-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

Die Spinsysteme der aromatischen Cyclophanprotonen und der Brückenprotonen wurden iterativ analysiert (R-Faktor = 0.7 bzw. 2.3 %) (**Abb. 93**, Kap. 3.2.2.6).

^{31}P -NMR (161.98 MHz): $\delta = -0.72$

NMR-Spektren: rit57029_ne/1 (DRX400: ^1H), rit55871_ne/2/3/5/6/7/8/9/10/13 (^{13}C /DEPT/ ^{13}C arom./ ^{13}C aliph./ ^{31}P /H,H-COSY-LR/HMQC/HMBC/ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), dc302104.ser (AM400: CHC).

7.3.2.3 Metacyclophane

7.3.2.3.1 *syn*-6-Diphenylphosphino-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (34)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.2.3.1 beschrieben.

Tab. 74: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **34**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	158.25	$J_{\text{F,C}} = 243.04$ LW = 0.54		f, g(w), h, k	C-18
B	s	137.95	$J_{\text{P,C}} = 7.38$ LW = 0.51		j, i	C-4
C	s	137.25	$J_{\text{P,C}} = 9.70$ LW = 1.20			C-6
D	s	137.21	$J_{\text{P,C}} = 10.02$ LW = 1.04		a?, c	C_{ipso} Ph
E	d	133.67	$J_{\text{P,C}} = 19.25$ LW = 0.28	c	a o. b?	C_{ortho} Ph
F	d	132.77	$J_{\text{P,C}} = 20.37$ LW = 0.42	e	e, d, i, j	C-5
G	d	129.63	$J_{\text{F,C}} = 4.14$ LW = 0.43	f	g, h, k	C-14
H	d	129.50	$J_{\text{F,C}} = 3.39$ LW = 1.31	d	e, i, j	C-9
I	d	128.69	LW = 0.75	a	c	C_{para} Ph
J	d	128.37	$J_{\text{P,C}} = 6.90$ LW = 0.28	b	a o. b?	C_{meta} Ph
K	s	125.62	$J_{\text{F,C}} = 15.15$ LW = 0.29		g, h, k	C-13
L	d	124.21	$J_{\text{F,C}} = 4.30$ LW = 0.35	g	f	C-15
M	t	37.87	LW = 0.81	i, j	d, e, h, k	C-3
N	t	29.88	$J_{\text{F,C}} = 4.26$ LW = 0.57	h, k	f, i, j	C-1

Tab. 75: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **34**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a	7.34	m	6H(a+b)	H_{para} Ph			
b	7.34	m		H_{meta} Ph			

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
c	7.23	m	4H	H _{ortho} Ph		a/b	
d	7.11	m (\approx dt)	1H	9-H	$J_{\text{F},9-\text{H}} = 3.8$	e	i/j
e	6.94	dd	2H	5-H	$J_{\text{P},5-\text{H}} = 8.1$ $J_{5-\text{H},9-\text{H}} = 1.7$		i/j
f	6.91	t	2H	14-H	$J_{\text{F},14-\text{H}} = 7.3$	g	k
g	6.70	t	1H	15-H	$J_{14-\text{H},15-\text{H}} = 7.6$		h
h	4.17	d	2H	1-H _{syn}	$J_{1-\text{H}_{\text{syn}},1-\text{H}_{\text{anti}}} = 14.7$	k	
i	3.75	d	2H	3-H _{syn} oder 3-H _{anti}	$J_{3-\text{H}_{\text{syn}},3-\text{H}_{\text{anti}}} = 14.9$	j	
j	3.68	d	2H	3-H _{anti} oder 3-H _{syn}			
k	3.46	dd	2 H	1-H _{anti}	$J_{\text{F},1-\text{H}_{\text{anti}}} \geq 1.3$		

Die chemischen Verschiebungen der Phenylprotonen wurden aus dem H,C-HMQC-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

^{19}F -NMR (188.31 MHz): $\delta = -123.10$ (s, LW = 9.13 Hz)

^{31}P -NMR (81.01 MHz): $\delta = -4.21$ (s, LW = 0.37 Hz)

NMR-Spektren: rit55547/1/2/3/6/7/8/11/12/14/15 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT/ ^{13}C arom./ ^{13}C arom./ ^{13}C aliph./H,H-COSY/H,H-COSY-LR/HMQC/HMBC), rit57671_ne/2/4 (DPX200: $^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$).

7.3.2.3.2 *anti*-5-Diphenylphosphino-16-fluor[2.2]metacyclophan (35)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 7.3.2.3.2 beschrieben.

Tab. 76: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **35**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	Intensität	Zuordnung
A	s	161.49	$J_{\text{F},\text{C}} = 247.48$ LW = 0.44	1C _{qua}	C-16
B	s	138.93	$J_{\text{F},\text{C}} = 0.41$ $J_{\text{P},\text{C}} = 7.57$	2C _{qua}	C-3
C	s	137.47	$J_{\text{P},\text{C}} = 8.53$ LW = 1.09	2C _{qua}	C _{ipso} Ph
D	s	135.98	$J_{\text{P},\text{C}} = 6.79$ LW = 1.14	1C _{qua}	C-5

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	Intensität	Zuordnung
E	d	133.71	$J_{\text{F,C}} = 1.10$ $J_{\text{P,C}} = 18.85$	4CH	$\text{C}_{ortho} \text{ Ph}$
F	d	132.32	$J_{\text{F,C}} = 3.24$ LW = 1.26	1CH	C-8
G	d	131.93	$J_{\text{F,C}} = 1.24$ $J_{\text{P,C}} = 19.80$	2CH	C-4
H	s	128.85	$J_{\text{F,C}} = 18.22$ LW = 0.22	2C_{qua}	C-11
I	d	128.60	LW = 0.95	2CH	$\text{C}_{para} \text{ Ph}$
J	d	128.45	$J_{\text{P,C}} = 6.92$ LW = 0.32	4CH	$\text{C}_{meta} \text{ Ph}$
K	d	127.59	$J_{\text{F,C}} = 5.31$ LW = 0.37	2CH	C-12
L	d	125.34	$J_{\text{F,C}} = 4.16$ LW = 0.47	1CH	C-13
M	t	40.77	$J_{\text{F,C}} = 0.36$ $J_{\text{P,C}} = 0.36$	2CH_2	C-2
N	t	33.75	$J_{\text{F,C}} = 0.79$ LW = 0.35	2CH_2	C-1

Tab. 77: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) **35**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a-c	7.35-7.32	m	10H	Ph		
d	7.12	m	1H	13-H	$J_{12\text{-H},13\text{-H}} = 7.4$ $J_{\text{F},13\text{-H}} = 0.7$ itr. LW = 1.0	j
e	7.08	d	4H(e+f)	4-H	$J_{\text{P},4\text{-H}} = 8.0$ $J_{4\text{-H},8\text{-H}} = 1.6$	g, k, h(w)
f	7.06	m		12-H	$J_{\text{F},12\text{-H}} = 6.5$	j, i
g	4.32	t	1H	8-H		k
h	2.97	td	2H	2-H_{anti}	$J_{2\text{-H}_{syn},2\text{-H}_{anti}} = 12.2$ $J_{1\text{-H}_{syn},2\text{-H}_{anti}} = 3.8$ $J_{1\text{-H}_{anti},2\text{-H}_{anti}} = 3.0$	
i	2.77	dddd	2H	1-H_{anti}	$J_{\text{F},1\text{-H}_{anti}} = 2.0$	
j	2.56	ddt	2H	1-H_{syn}	$J_{\text{F},1\text{-H}_{syn}} = 1.2$ $J_{1\text{-H}_{syn},1\text{-H}_{anti}} = 12.5$	
k	2.11	dt	2H	2-H_{syn}	$J_{1\text{-H}_{syn},2\text{-H}_{syn}} = 12.1$ $J_{1\text{-H}_{anti},2\text{-H}_{syn}} = 4.2$	

Die Spinsysteme der Protonen 12-H und 13-H (AB₂X) und der Brückenprotonen (ABCDX) wurden iterativ analysiert (R-Faktor = 0.2 % bzw. 0.3 %) (**Abb. 98**, Kap. 3.2.3.2).

¹⁹F-NMR (188.31 MHz): $\delta = -119.07$ (s, LW = 0.19 Hz)

³¹P-NMR (81.01 MHz): $\delta = -4.57$ (s, LW = 0.12 Hz)

NMR-Spektren: rit55511/1/2/7/8/9/10 (DRX400: ¹H/¹³C/¹³C arom./¹³C arom./¹³C aliph./DEPT), rit57124_ne/2 (DRX400: H,H-COSY-LR), rit57124_ne/4/6 (DPX200: ¹⁹F/³¹P).

7.3.3 Chalkogen-Phosphor(V)-Metaparacyclophane

7.3.3.1 15-Diphenylphosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metaparacyclophan (36)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.3.1 beschrieben.

Tab. 78: ¹³C-NMR-Daten (100.61 MHz) von **36**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	155.74	$J_{\text{F,C}} = 246.61$ LW = 2.56		g, h, i, n, q, r	C-9
B	s	141.33	$J_{\text{P,C}} = 7.14$ LW = 1.29		k/l, m, t	C-16
C	s	135.04	$J_{\text{P,C}} = 12.38$ LW = 0.94		j, o/p	C-13
D	s	134.03	$J_{\text{P,C}} = 102.83$ LW = 1.34		f	C _{ipso} Ph ^I
E	d	133.71	$J_{\text{P,C}} = 12.72$ $J_{\text{F,C}} = 2.56$	l	k, o/p	C-14
F	d	132.49	$J_{\text{P,C}} = 9.61$ $J_{\text{F,C}} = 1.95$	a		C _{ortho} Ph ^{II}
G	s	132.12	$J_{\text{P,C}} = 105.83$ LW = 1.20		d?	C _{ipso} Ph ^{II}
H	d	132.01	$J_{\text{P,C}} = 3.01$ LW = 1.38	b	a	C _{para} Ph ^{II}

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	Zuordnung
I	d	131.87	$J_{\text{P,C}} = 9.97$ LW = 0.97	j	m	C-17
J	d	131.82	$J_{\text{P,C}} \geq 2.67$	e	c?	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$
K	d	131.59	$J_{\text{P,C}} = 9.81$ LW = 0.78	c		$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$
L	s	131.58	$J_{\text{P,C}} = 102.49$ LW = 4.71		m, t	C-15
M	d	131.42	$J_{\text{P,C}} \geq 2.63$ LW = 1.49	k	l, o/p	C-18
N	d	130.55	$J_{\text{F,C}} = 4.00$ LW = 1.39	g	h, n, s	C-5
O	d	129.49	$J_{\text{F,C}} = 3.81$ LW = 0.91	h	g, q, r	C-7
P	s	128.98	$J_{\text{F,C}} = 16.65$ LW = 1.46		i, n, s	C-4
Q	d	128.63	$J_{\text{P,C}} = 12.04$ LW = 1.40	f		$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$
R	d	128.54	$J_{\text{P,C}} = 12.21$ LW = 1.50	d		$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$
S	s	127.21	$J_{\text{F,C}} = 16.39$ LW = 1.31		i, q, r	C-8
T	d	123.56	$J_{\text{F,C}} = 3.44$ LW = 1.56	i		C-6
U	t	36.70	LW = 1.45	o, p	k, l, q, r	C-12
V	t	33.42	$J_{\text{P,C}} = 5.70$ LW = 1.80	m, t	j, n, s	C-1
W	t	26.46	$J_{\text{F,C}} \geq 4.16$	q, r	h, o, p	C-10
X	t	25.69	$J_{\text{F,C}} \geq 3.52$	n, s	g, t	C-3

Tab. 79: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von 36

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a	7.75	m	2H	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$		c/d	
b	7.60	m	6 H (b+c+d+e)	$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$		c/d	
c	7.54	m		$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$			
d	7.53	m		$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$			
e	7.51	m		$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$		f	
f	7.43	m	2H	$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$		nicht mit a und b	
g	7.11	m	1H	5-H		i, h(w), s	s
h	7.02	m	1H	7-H		i	r

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
i	6.93	t	1H	6-H	$J_{5\text{-H},6\text{-H}} = 7.6$ $J_{6\text{-H},7\text{-H}} = 7.6$		q, n
j	6.84	m (\approx dd)	1H	17-H	$J_{\text{P},17\text{-H}} = 4.2$ $J_{17\text{-H},18\text{-H}} = 8.2$ $J_{14\text{-H},17\text{-H}} = 0.6$ (iter. LW = 1.7)	k	t, p
k	6.74	m	2H (k+l)	18-H	$J_{\text{P},18\text{-H}} = 1.2$ $J_{14\text{-H},18\text{-H}} = 1.9$ (iter. LW = 1.6)	o	
l	6.73	m		14-H	$J_{\text{P},14\text{-H}} = 13.8$		
m	4.87	dd	1H	1-H _{syn}	$J_{\text{P},1\text{-H}_{\text{syn}}} \geq 0.7$ $J_{1\text{-H}_{\text{syn}},1\text{-H}_{\text{anti}}} = 13.1$	t	k/l
n	4.52	d	1H	3-H _{syn}	$J_{3\text{-H}_{\text{syn}},3\text{-H}_{\text{anti}}} = 15.8$ LW = 1.4	s	
o	3.66	d	1H	12-H _{anti}	$J_{12\text{-H}_{\text{syn}},12\text{-H}_{\text{anti}}} = 13.4$ LW = 2.3	p	k/l
p	3.61	d	1H	12-H _{syn}	LW = 1.3		k/l
q	3.45	d	1H	10-H _{syn}	$J_{10\text{-H}_{\text{syn}},10\text{-H}_{\text{anti}}} = 15.4$ LW = 1.2	r	
r	3.34	d	1H	10-H _{anti}	LW = 3.0		
s	3.32	d	1H	3-H _{anti}	LW = 3.2		
t	3.29	d	1H	1-H _{anti}	LW = 2.8		k/l

Die chemischen Verschiebungen der Signale a bis k wurden dem H,C-HMQC entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

^{19}F -NMR (376.50 MHz): $\delta = -115.65$ (s, LW = 0.94 Hz)

^{31}P -NMR (161.98 MHz): $\delta = 31.52$ (s, LW = 0.80 Hz)

NMR-Spektren: rit55765_ne/1/2/3/6/7/8/10/11/12/13/14 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}/\text{DEPT}/\text{H},\text{H}-\text{COSY}/\text{H},\text{H}-\text{COSY-LR}/\text{HMQC}/\text{HMBC}/^{13}\text{C}\text{arom.}/^{13}\text{C}\text{aliph.}/^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$).

7.3.3.2 15-Diphenylthiophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (37)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.3.2 beschrieben.

Tab. 80: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **37**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	CHC	COL	Zuordnung
A	s	156.54	$J_{\text{F,C}} = 247.68$ LW = 0.89		g, h	C-9
B	s	140.70	LW = 0.63 $J_{\text{P,C}} = 7.93$		k, l, t	C-16
C	s	135.21	LW = 0.90 $J_{\text{P,C}} = 12.24$		j, o	C-13
D	s	133.78	LW = 0.71 $J_{\text{P,C}} = 84.54$		f	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{I}}$
E	d	133.45	$J_{\text{F,C}} = 2.58$ $J_{\text{P,C}} = 11.69$	l	k(w)	C-14
F	d	132.74	LW = 1.05 $J_{\text{P,C}} = 10.50$	a	a, c	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$
G	s	132.25	LW = 0.66 $J_{\text{P,C}} \approx 85.3$		d o. e	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{II}}$
H	d	132.22	LW = 0.67 $J_{\text{P,C}} = 9.95$	j	j, m	C-17
I	d	131.81	LW = 0.71 $J_{\text{P,C}} = 10.57$	b	b, e o. d	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$
J	s	131.67	$J_{\text{F,C}} = 1.89$ $J_{\text{P,C}} = 84.98$		j	C-15
K	d	131.63	LW = 0.68 $J_{\text{P,C}} = 2.95$	c	a	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$
L	d	131.58	LW = 0.56 $J_{\text{P,C}} = 2.99$	d o. e	b	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$
M	d	131.01	LW = 0.80 $J_{\text{P,C}} = 2.96$	k	k, l, p	C-18
N	d	130.34	$J_{\text{F,C}} = 4.35$ LW = 0.76	g	h, n, (w)	C-5
O	d	129.56	$J_{\text{F,C}} = 3.74$ LW = 0.62	h	g, q	C-7
P	s	128.69	$J_{\text{F,C}} \approx 16.6$ LW = 0.86		i, s	C-4
Q	d	128.67	LW = 0.72 $J_{\text{P,C}} = 12.51$	f	f	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$
R	d	128.57	LW = 0.70 $J_{\text{P,C}} = 12.47$	e o. d	e o. d	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$
S	s	127.32	$J_{\text{F,C}} = 16.08$ LW = 0.74		i	C-8
T	d	123.63	$J_{\text{F,C}} = 4.15$ LW = 1.07	i	i	C-6
U	t	36.83	LW = 1.00	o, p		C-12

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	CHC	COL	Zuordnung
V	t	33.21	LW = 0.92 $J_{\text{P,C}} = 7.16$	m, t		C-1
W	t	26.70	$J_{\text{F,C}} = 3.78$ LW = 1.27	r, q		C-10
X	t	26.33	$J_{\text{F,C}} = 3.27$ LW = 1.39	n, s		C-3

Tab. 81: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **37**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a	7.84	m	2H	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$		c, d o. e	
b	7.70	m	2H	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$		f, d o. e	
c	7.55	m	1H	$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$			
d	7.49	m	4H (d+e)	$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$ o. $\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$			
e	7.49	m		$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$ o. $\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$			
f	7.42	m	2H	$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$			
g	7.09	m	2H (g+h)	5-H	$J_{\text{F,5-H}} = 7.6$	i(w)	s
h	7.05	m		7-H	$J_{\text{F,7-H}} = 6.7$	i(w)	r
i	6.96	t	1H	6-H	$J_{\text{5-H,6-H}} = J_{\text{6-H,7-H}} = 7.6$		q, n
j	6.91	m (\approx dd)	1H	17-H	$J_{\text{17-H,18-H}} = 8.0$ $J_{\text{P,17-H}} = 4.9$	k	t, p, o(w)
k	6.73	dt	1H	18-H	$J_{\text{P,18-H}} \approx 1.8$	l	o, m
l	6.68	dd	1H	14-H	$J_{\text{P,14-H}} = 14.5$ $J_{\text{14-H,18-H}} = 1.8$		t(w), o, p
m	5.14	dd	1H	1-H _{syn}	$J_{\text{P,1-Hsyn}} \geq 1.3$ $J_{\text{1-Hsyn,1-Hanti}} = 13.6$	t	s, n
n	4.67	d	1H	3-H _{syn}	$J_{\text{3-Hsyn,3-Hanti}} = 15.7$ LW = 1.0	s	t
o	3.67	br. d	1H	12-H _{anti}	$J_{\text{12-Hsyn,12-Hanti}} = 13.8$ LW = 2.3	p	t, r, q
p	3.58	d	1H	12-H _{syn}	LW = 1.4		
q	3.52	d	1H	10-H _{syn}	$J_{\text{10-Hsyn,10-Hanti}} = 15.3$ LW = 1.0	r	
r	3.37	br. d	1H	10-H _{anti}	LW = 3.0		
s	3.29	br. d	1H	3-H _{anti}	LW = 3.1		t
t	3.10	br. d	1H	1-H _{anti}	LW = 2.6		

Die chemischen Verschiebungen der Phenylprotonen wurden dem C,H-HETCOR-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

^{19}F -NMR(376.50 MHz): $\delta = -116.93$ ($J_{\text{F,P}} = 1.23 \pm 0.03\text{Hz}$)

^{31}P -NMR(161.98 MHz): $\delta = 41.99$ ($J_{\text{F,P}} = 1.10 \pm 0.04\text{ Hz}$)

NMR-Spektren: rit55548/2/3/6/7/8/9/10/11/12/13/15 (DRX400: ^{13}C /DEPT/ $^{19}\text{F}/^{31}\text{P}/^{13}\text{C}$ arom./ ^{13}C aliph./H,H-COSY/H,H-COSY-LR/ $^1\text{H}/^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$), se183/4/5116.ser (AM400: COL/CHC arom./CHC aliph.).

7.3.3.3 15-Diphenylselenophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]meta-paracyclophan (38)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.3.3 beschrieben.

Tab. 82: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **38**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	156.75	$J_{\text{F,C}} = 248.12$ LW = 0.74		g(w), h(w), i(w), n, q, r(w), s(w)	C-9
B	s	140.70	$J_{\text{P,C}} = 8.35$ LW = 0.66		k(w), l, m, t	C-16
C	s	135.27	$J_{\text{P,C}} = 11.83$ LW = 0.91		j, o, p	C-13
D	d	133.35	$J_{\text{P,C}} = 10.63$ LW = 1.01	a	a, c	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$
E	d	133.27	$J_{\text{F,C}} = 2.39$ $J_{\text{P,C}} = 11.11$	l	k(w), o, p	C-14
F	d	132.35	$J_{\text{P,C}} = 10.67$ LW = 0.74	b	b, e	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$
G	d	132.26	$J_{\text{P,C}} = 9.83$ LW = 0.55	j	k, m, t(w)	C-17
H	s	132.20	$J_{\text{P,C}} = 76.37$ LW = 0.51		f	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{I}}$
I	d	131.66	$J_{\text{P,C}} \approx 2.6$ LW = 0.61	c	a	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$
J	d	131.63	$J_{\text{P,C}} \approx 3.0$ LW = 0.51	e	b	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$
K	s	131.13	LW = 0.58 $J_{\text{P,C}} = 76.29$		d	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{II}}$
L	d	131.01	$J_{\text{P,C}} = 2.89$ LW = 0.72	k	j, l, o(w), p	C-18

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	Zuordnung
M	d	130.28	$J_{\text{F,C}} = 4.31$ LW = 0.91	g	n, s	C-5
N	s	130.16	$J_{\text{F,C}} = 1.87$ $J_{\text{P,C}} = 76.50$		j, m, t(w)	C-15
O	d	129.58	$J_{\text{F,C}} = 3.77$ LW = 0.56	h	q, r	C-7
P	d	128.70	$J_{\text{P,C}} = 12.47$ LW = 0.65	f		$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$
Q	s	128.62	$J_{\text{F,C}} = 17.10$ LW = 0.61		i, n, s	C-4
R	d	128.56	$J_{\text{P,C}} = 12.44$ LW = 0.59	d		$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$
S	s	127.32	$J_{\text{F,C}} = 16.19$ LW = 0.58		i, q, r	C-8
T	d	123.65	$J_{\text{F,C}} = 4.11$ LW = 0.78	i	n(w)	C-6
U	t	36.84	LW = 0.85	o, p	k, l, q, r	C-12
V	t	33.07	$J_{\text{P,C}} = 7.58$ LW = 0.98	m, t	j, n, s	C-1
W	t	26.74	$J_{\text{F,C}} = 3.92$ LW = 1.12	q, r	h(w), o, p	C-10
X	t	26.49	$J_{\text{F,C}} = 3.04$ LW = 1.26	n, s	g(w), t	C-3

Tab. 83: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von 38

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
a	7.87	m	2H	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$		d	c
b	7.74	m	2H	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$		f	e
c	7.52	m	6H (c+d+e+f)	$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$		d	
d	7.49	m		$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$			
e	7.47	m		$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$			
f	7.43	m		$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$			
g	7.08	m	2H (g+h)	5-H		i	s
h	7.06	m		7-H		i	r
i	6.96	t	2H (i+j)	6-H	$J_{6\text{-H},7\text{-H}} = J_{6\text{-H},5\text{-H}} = 7.6$		n, q
j	6.93	m (\approx ddd)		17-H	$J_{\text{P},17\text{-H}} = 5.2$ $J_{17\text{-H},18\text{-H}} = 8.2$ $J_{17\text{-H},1\text{-H}_{\text{anti}}} \geq 0.9$	k	p, t
k	6.73	ddt	1H	18-H	$J_{\text{P},18\text{-H}} = 2.0$ $J_{14\text{-H},18\text{-H}} = 2.0$ $J_{18\text{-H},?} \geq 0.5$	l	o

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY	COSY-LR
l	6.67	dd	1H	14-H	$J_{\text{P},14\text{-H}} = 14.6$ LW = 1.1		o(w), p
m	5.24	dd	1H	1-H _{syn}	$J_{\text{P},1\text{-H}_{\text{syn}}} = 1.4$ $J_{1\text{-H}_{\text{anti}},1\text{-H}_{\text{syn}}} = 13.8$	t	s
n	4.70	d	1H	3-H _{syn}	$J_{3\text{-H}_{\text{anti}},3\text{-H}_{\text{syn}}} = 15.6$ LW = 1.0	s	t
o	3.67	d	1H	12-H _{anti}	$J_{12\text{-H}_{\text{anti}},12\text{-H}_{\text{syn}}} = 13.9$ LW = 2.3	p	t
p	3.58	d	1H	12-H _{syn}	LW = 1.1		r
q	3.53	d	1H	10-H _{syn}	$J_{10\text{-H}_{\text{anti}},10\text{-H}_{\text{syn}}} = 15.4$ LW = 0.9	r	
r	3.37	d	1H	10-H _{anti}	LW = 3.0		
s	3.28	d	1H	3-H _{anti}	LW = 3.1		t
t	3.02	d	1H	1-H _{anti}	LW = 2.7		

Die chemischen Verschiebungen der Protonensignale c bis h wurden aus dem HMQC-Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

^{19}F -NMR (376.50 MHz): $\delta = -117.21$ ($J_{\text{P},\text{F}} = 1.53 \text{ Hz} \pm 0.02$, $J_{\text{Se},\text{F}} = 9.54 \text{ Hz} \pm 0.02$)

^{31}P -NMR (161.98 MHz): $\delta = 31.61$ ($J_{\text{P},\text{F}} = 1.43 \text{ Hz} \pm 0.04$, $J_{\text{P},\text{Se}} = 730.82 \text{ Hz} \pm 0.04$)

^{77}Se -NMR (38.17 MHz): $\delta = -235.04$ ($J_{\text{P},\text{Se}} = 730.6 \text{ Hz} \pm 0.1$, $J_{\text{Se},\text{F}} \geq 8.6 \text{ Hz} \pm 0.1$)

NMR-Spektren: rit55545/1/2/3/6/7/8/9/10/11/12/13/14 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT/ ^{13}C arom./ ^{13}C arom./ $^{19}\text{F}/^{31}\text{P}/^{13}\text{C}$ aliph./H,H-COSY/H,H-COSY-LR/HMQC/ HMBC/ $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$), rit56265_ne/1 (DPX200: ^{77}Se).

7.3.3.4 13-Diphenylphosphinyl-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (39)

Die Strategie der Zuordnung ist in Kap. 3.3.4 beschrieben.

Tab. 84: ^{13}C -NMR-Daten (100.61 MHz) von **39**

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	Zuordnung
A	s	161.30	$J_{\text{F,C}} = 248.46$ LW = 0.29		i, j, n, p, s/t	C-8
B	s	144.06	$J_{\text{P,C}} = 7.95$ LW = 0.39		g, k/l, m, s	C-14
C	s	136.70	$J_{\text{P,C}} = 12.90$ LW = 0.25		k/l, o, q(w), t	C-11
D	s	135.27	$J_{\text{P,C}} = 103.97$ LW = 0.41		f	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{I}}$
E	d	134.85	$J_{\text{F,C}} = 3.70$ $J_{\text{P,C}} = 12.84$	g	k/l, o, q	C-12
F	s	132.80	$J_{\text{P,C}} = 103.82$ LW = 0.38		d	$\text{C}_{\text{ipso}} \text{Ph}^{\text{II}}$
G	d	132.38	$J_{\text{F,C}} = 1.08$ $J_{\text{P,C}} = 9.30$	a	a, c	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$
H	d	131.82	$J_{\text{P,C}} = 9.53$ LW = 0.41	b	b, e	$\text{C}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$
I	s	131.68	$J_{\text{F,C}} = 3.84$ $J_{\text{P,C}} = 104.46$		k/l, m, r	C-13
J	d	131.51	$J_{\text{P,C}} = 2.79$ LW = 0.41	c	a	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$
K	d	131.43	$J_{\text{P,C}} = 2.77$ LW = 0.44	e	b	$\text{C}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$
L	s	129.81	$J_{\text{F,C}} = 18.76$ LW = 0.30		h, m, n, s	C-3
M	d	129.53	$J_{\text{P,C}} = 3.11$ LW = 0.43	l o. k	g, o, q	C-16
N	s	128.77	$J_{\text{F,C}} = 18.22$ LW = 0.27		h, o, p, s/t?	C-7
O	d	128.65	$J_{\text{F,C}} = 4.72$ LW = 0.44	i	j, n, s/t	C-4
P	d	128.52	$J_{\text{P,C}} = 12.02$ LW = 0.43	k o. l	m	C-15
Q	d	128.29	$J_{\text{P,C}} = 11.94$ LW = 0.38	d	d	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$
R	d	128.22	$J_{\text{P,C}} = 11.94$ LW = 0.37	f	f	$\text{C}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$
S	d	127.83	$J_{\text{F,C}} = 4.39$ LW = 0.47	j	i, p, t	C-6
T	d	123.37	$J_{\text{F,C}} = 4.17$	h		C-5

Signal	Multi.	$\delta(^{13}\text{C})$	J bzw. LW [Hz]	HMQC	HMBC	Zuordnung
LW = 0.58						
U	t	38.46	$J_{\text{F,C}} \geq 0.88$ $J_{\text{P,C}} = 4.36$	m, r	k/l	C-1
V	t	37.03	LW = 1.38	o, q	k/l, g, p, t	C-10
W	t	27.90	$J_{\text{F,C}} = J_{\text{P,C}} = 1.35$	n, s	i, m, r	C-2
X	t	27.47	$J_{\text{F,C}} \geq 1.03$	p, t	j, o, q	C-9

Tab. 85: ^1H -NMR-Daten (400.13 MHz) von **39**

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	J [Hz]	COSY-LR
a	7.78	m	2 H	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{II}}$		d
b	7.64	m	2H	$\text{H}_{\text{ortho}} \text{Ph}^{\text{I}}$		e, f
c	7.55	m	1H	$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{II}}$		d
d	7.49	m	3H (d+e)	$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{II}}$		
e	7.47	m		$\text{H}_{\text{para}} \text{Ph}^{\text{I}}$		f
f	7.39	m	2H	$\text{H}_{\text{meta}} \text{Ph}^{\text{I}}$		
g	6.95	m (\approx br. d)	1H	12-H	$J_{\text{P,12-H}} \approx 14.5$	m(w), o, r(w), k/l
h	6.83	t	1H	5-H	$J_{\text{4-H,5-H}} = J_{\text{5-H,6-H}} = 7.4$	n, p, i, j
i	6.78	dt	1H	4-H	$J_{\text{F,4-H}} = J_{\text{4-H,6-H}} = 2.0$	s, j
j	6.72	dt	1H	6-H	$J_{\text{F,6-H}} = 2.0$	t
k	6.08	m	2H (k+l)	15- o. 16-H		
l	6.08	m		16- o. 15-H		
m	3.66	m	1H	1- H_{syn}	$J_{\text{P,1-Hsyn}} = 1.3$ $J_{\text{1-Hsyn,1-Hanti}} = -12.4$ $J_{\text{1-Hsyn,2-Hsyn}} = 7.2$ $J_{\text{1-Hsyn,2-Hanti}} = 0.9$ itr. LW = 0.9	n, r/s
n	3.51	m	1H	2- H_{syn}	$J_{\text{F,2-Hsyn}} = 0.6$ $J_{\text{2-Hsyn,2-Hanti}} = -12.9$ $J_{\text{1-Hanti,2-Hsyn}} = 10.9$	r, s
o	3.00	m	1H	10- H_{syn}	$J_{\text{10-Hsyn,10-Hanti}} = -12.4$ $J_{\text{9-Hsyn,10-Hsyn}} = 7.6$ $J_{\text{9-Hanti,10-Hsyn}} = 0.9$ itr. LW = 1.1	p, q
p	2.64	m	1H	9- H_{syn}	$J_{\text{F,9-Hsyn}} = 0.7$ $J_{\text{9-Hsyn,9-Hanti}} = -12.9$ $J_{\text{9-Hsyn,10-Hanti}} = 11.0$ itr. LW = 1.1	t, q
q	2.47	m	4H (q+r+s+t)	10- H_{anti}	$J_{\text{9-Hanti,10-Hanti}} = 7.5$	k/l, t
r	2.46	m		1- H_{anti}	$J_{\text{P,1-Hanti}} = 0.9$ itr. LW = 1.0	

Signal	$\delta(^1\text{H})$	Multi.	Integral	Zuordnung	$J[\text{Hz}]$	COSY-LR
s	2.40	m		2- H_{anti}	$J_{\text{F},2-\text{H}_{\text{anti}}} = 1.9$ $J_{1-\text{H}_{\text{anti}},2-\text{H}_{\text{anti}}} = 7.3$	
t	2.38	m		9- H_{anti}	$J_{\text{F},9-\text{H}_{\text{anti}}} = 1.9$	

$\delta(^1\text{H})$ -Werte der aromatischen Protonen wurden aus dem $\text{H}_2\text{C-HMQC}$ -Spektrum entnommen (Fehler ≤ 0.01 ppm).

Die Spinsysteme der Brückenprotonen (zwei ABCDXY, $X = ^{31}\text{P}$, $Y = ^{19}\text{F}$) wurden iterativ analysiert (R-Faktor = 0.6 %) (**Abb. 117**, Kap. 3.3.4).

^{19}F -NMR (188.31 MHz): $\delta = -103.95$ (d, $J_{\text{P},\text{F}} = 0.57 \pm 0.04$ Hz)

^{31}P -NMR (81.02 MHz): $\delta = 28.65$ (d, $J_{\text{P},\text{F}} = 0.61 \pm 0.06$ Hz)

NMR-Spektren: rit56514_ne/1/2/3/6/7/11/12/13 (DRX400: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ /DEPT/ ^{13}C arom./ ^{13}C aliph./ HMQC/HMBC/H,H-COSY-LR), p4623rit.001 (AC200: ^{31}P), f4623rit.002 (AC200: ^{19}F).

8 ANHANG

8.1 ^1H -Substituenteneffekte von Brom in *p*-Xylol

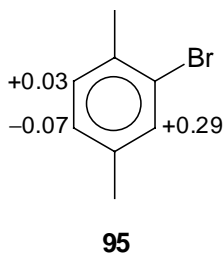


Abb. 123: ^1H -Substituenteneffekte von Brom in *p*-Xylol

Die ^1H -Substituenteneffekte [$\Delta\delta(^1\text{H}) = \delta(\mathbf{95}) - \delta(p\text{-Xylol})$] wurden an einem Gemisch von **95** und *p*-Xylol in CDCl_3 bestimmt.

NMR-Spektren: rit56475_ne/1 (DRX400: Gemisch **95** u. *p*-Xylol; ^1H).

8.2 ^1H -Substituenteneffekte verschiedener Phosphorsubstituenten in *p*-Xylol

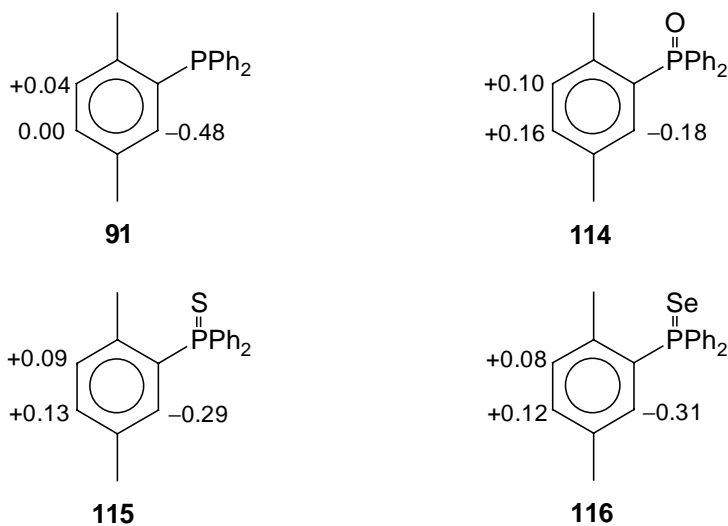


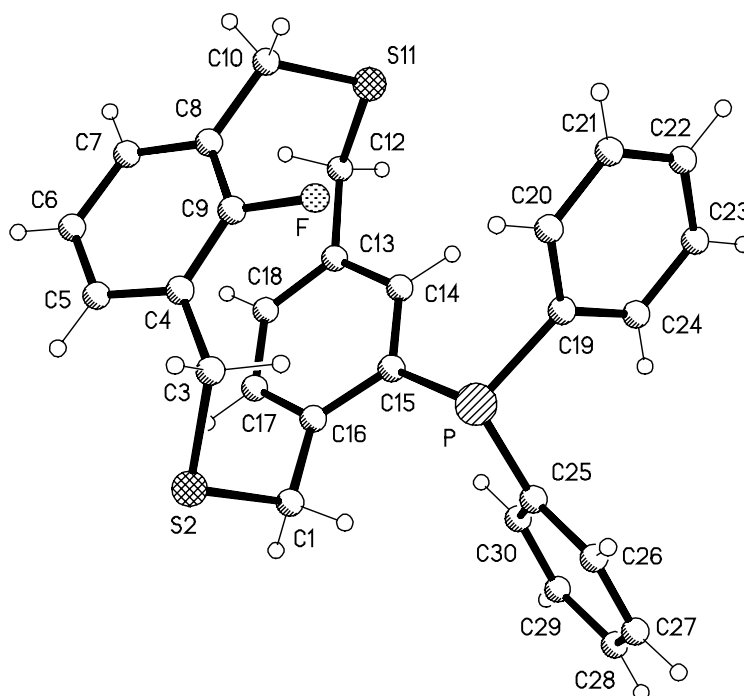
Abb. 124: ^1H -Substituenteneffekte von PPh_2 , $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, $\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ und $\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ in *p*-Xylol

Die ^1H -Substituenteneffekte wurden an einem Gemisch von *p*-Xylol mit **91**, **114**, **115** oder **116** in CDCl_3 bestimmt.

NMR-Spektren: rit56622_ne/1 (DRX400: Gemisch **91** u. *p*-Xylol; ^1H), rit56621_ne/1 (DRX400: Gemisch **114** u. *p*-Xylol; ^1H), rit56624_ne/1 (DRX400: Gemisch **115** u. *p*-Xylol; ^1H), rit56620_ne/1 (DRX400: Gemisch **116** u. *p*-Xylol; ^1H).

8.3 Röntgenstrukturanalytische Daten

8.3.1 15-Diphenylphosphino-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (*syn*-Isomer) (**17**)



Identifizierungs Code

shenk

Kristallsystem

triklin

Raumgruppe

$P\bar{1}$

Zelldimensionen

$a = 9.285(2) \text{ \AA}$

$\alpha = 93.655(12)^\circ$

$b = 10.104(2) \text{ \AA}$

$\beta = 104.445(14)^\circ$

$c = 12.861(3) \text{ \AA}$

$\gamma = 98.665(16)^\circ$

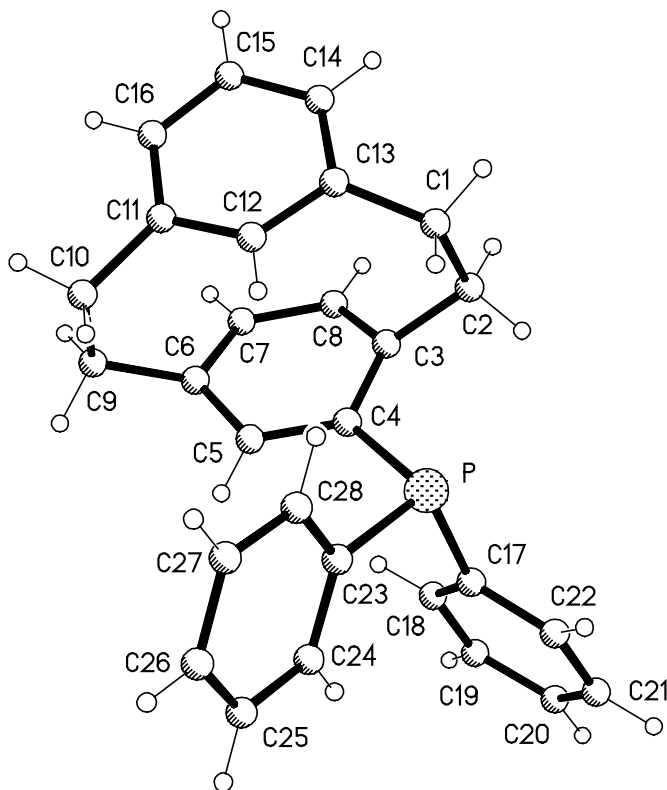
Volumen	1148.5(4) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	2
Goodness of fit on F ²	1.064

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

P-C(25)	1.831(3)	C(9)-C(4)-C(5)	115.9(3)
P-C(19)	1.834(3)	C(9)-C(4)-C(3)	123.2(2)
P-C(15)	1.847(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.9(3)
S(2)-C(3)	1.820(3)	C(6)-C(5)-C(4)	121.5(3)
S(2)-C(1)	1.828(3)	C(7)-C(6)-C(5)	120.1(3)
S(11)-C(12)	1.820(3)	C(6)-C(7)-C(8)	121.1(3)
S(11)-C(10)	1.827(3)	C(9)-C(8)-C(7)	116.2(3)
F-C(9)	1.363(3)	C(9)-C(8)-C(10)	124.3(3)
C(1)-C(16)	1.502(4)	C(7)-C(8)-C(10)	119.5(3)
C(3)-C(4)	1.509(4)	F-C(9)-C(4)	118.2(2)
C(4)-C(9)	1.378(4)	F-C(9)-C(8)	116.8(2)
C(4)-C(5)	1.404(4)	C(4)-C(9)-C(8)	125.0(3)
C(5)-C(6)	1.378(4)	C(8)-C(10)-S(11)	117.5(2)
C(6)-C(7)	1.377(4)	C(13)-C(12)-S(11)	113.03(19)
C(7)-C(8)	1.401(4)	C(18)-C(13)-C(14)	118.8(3)
C(8)-C(9)	1.389(4)	C(18)-C(13)-C(12)	121.7(2)
C(8)-C(10)	1.500(4)	C(14)-C(13)-C(12)	119.3(2)
C(12)-C(13)	1.519(4)	C(13)-C(14)-C(15)	121.7(2)
C(13)-C(18)	1.383(4)	C(14)-C(15)-C(16)	118.6(2)
C(13)-C(14)	1.393(4)	C(14)-C(15)-P	121.3(2)
C(14)-C(15)	1.395(4)	C(16)-C(15)-P	119.40(19)
C(15)-C(16)	1.412(4)	C(17)-C(16)-C(15)	118.4(2)
C(16)-C(17)	1.396(4)	C(17)-C(16)-C(1)	119.5(2)
C(17)-C(18)	1.375(4)	C(15)-C(16)-C(1)	121.9(2)
C(19)-C(24)	1.396(4)	C(18)-C(17)-C(16)	121.8(3)
C(19)-C(20)	1.398(4)	C(17)-C(18)-C(13)	120.0(2)
C(20)-C(21)	1.384(4)	C(24)-C(19)-C(20)	119.0(3)
C(21)-C(22)	1.385(4)	C(24)-C(19)-P	124.4(2)
C(22)-C(23)	1.379(4)	C(20)-C(19)-P	116.6(2)
C(23)-C(24)	1.393(4)	C(21)-C(20)-C(19)	120.7(3)
C(25)-C(30)	1.393(4)	C(20)-C(21)-C(22)	119.6(3)
C(25)-C(26)	1.401(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.5(3)

C(26)-C(27)	1.375(4)	C(22)-C(23)-C(24)	120.2(3)
C(27)-C(28)	1.375(5)	C(23)-C(24)-C(19)	119.9(3)
C(28)-C(29)	1.376(5)	C(30)-C(25)-C(26)	117.8(3)
C(29)-C(30)	1.390(4)	C(30)-C(25)-P	124.3(2)
C(25)-P-C(19)	102.78(12)	C(26)-C(25)-P	117.9(2)
C(25)-P-C(15)	103.13(12)	C(27)-C(26)-C(25)	121.3(3)
C(19)-P-C(15)	101.91(12)	C(28)-C(27)-C(26)	120.1(3)
C(3)-S(2)-C(1)	102.75(13)	C(27)-C(28)-C(29)	120.1(3)
C(12)-S(11)-C(10)	104.38(15)	C(28)-C(29)-C(30)	120.2(3)
C(16)-C(1)-S(2)	113.54(19)	C(29)-C(30)-C(25)	120.7(3)
C(4)-C(3)-S(2)	115.6(2)		

8.3.2 13-Diphenylphosphino-[2.2]metaparacyclophan (*syn*-Isomer) (19)



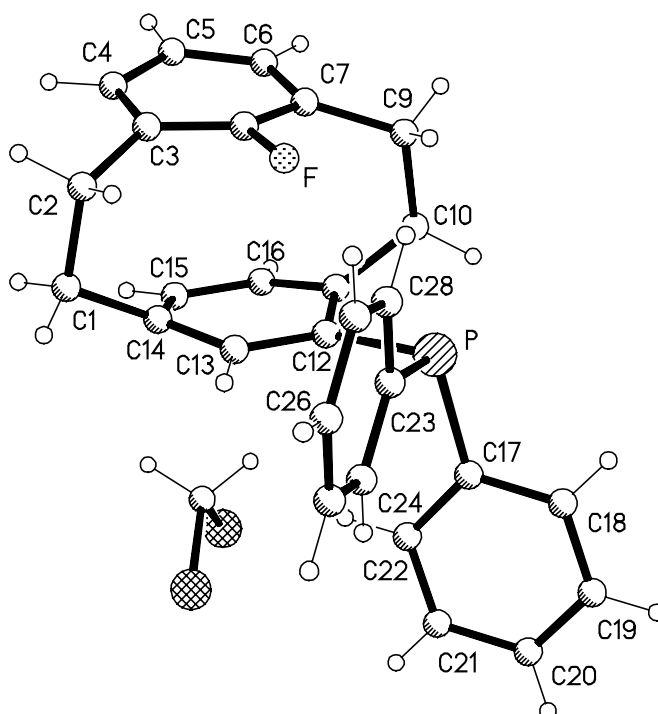
Identifizierungs Code	petit	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	a = 9.2532(10) Å	$\alpha = 83.052(4)^\circ$
	b = 10.0259(10) Å	$\beta = 76.982(4)^\circ$
	c = 11.7973(15) Å	$\gamma = 79.073(4)^\circ$
Volumen	1043.5(2) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Goodness of fit on F ²	0.992	

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

P-C(23)	1.8272(14)	C(8)-C(3)-C(2)	117.64(12)
P-C(17)	1.8328(14)	C(4)-C(3)-C(2)	122.18(12)
P-C(4)	1.8363(14)	C(5)-C(4)-C(3)	118.78(12)
C(1)-C(13)	1.515(2)	C(5)-C(4)-P	123.17(10)
C(1)-C(2)	1.568(2)	C(3)-C(4)-P	117.57(10)
C(2)-C(3)	1.515(2)	C(4)-C(5)-C(6)	121.39(12)
C(3)-C(8)	1.3952(19)	C(7)-C(6)-C(5)	117.25(13)
C(3)-C(4)	1.4111(19)	C(7)-C(6)-C(9)	119.45(13)
C(4)-C(5)	1.3974(19)	C(5)-C(6)-C(9)	120.89(12)
C(5)-C(6)	1.3989(19)	C(8)-C(7)-C(6)	120.36(13)
C(6)-C(7)	1.3929(19)	C(7)-C(8)-C(3)	120.90(13)
C(6)-C(9)	1.509(2)	C(6)-C(9)-C(10)	108.33(11)
C(7)-C(8)	1.385(2)	C(11)-C(10)-C(9)	112.42(11)
C(9)-C(10)	1.570(2)	C(12)-C(11)-C(16)	117.86(13)
C(10)-C(11)	1.5142(19)	C(12)-C(11)-C(10)	119.56(12)
C(11)-C(12)	1.3883(19)	C(16)-C(11)-C(10)	122.08(13)
C(11)-C(16)	1.3949(19)	C(11)-C(12)-C(13)	122.66(13)
C(12)-C(13)	1.3946(19)	C(14)-C(13)-C(12)	117.39(13)
C(13)-C(14)	1.394(2)	C(14)-C(13)-C(1)	122.83(13)
C(14)-C(15)	1.387(2)	C(12)-C(13)-C(1)	119.20(13)
C(15)-C(16)	1.386(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.65(14)
C(17)-C(22)	1.3930(19)	C(16)-C(15)-C(14)	120.37(14)
C(17)-C(18)	1.3968(19)	C(15)-C(16)-C(11)	120.30(14)
C(18)-C(19)	1.392(2)	C(22)-C(17)-C(18)	118.39(13)
C(19)-C(20)	1.379(2)	C(22)-C(17)-P	117.33(10)
C(20)-C(21)	1.383(2)	C(18)-C(17)-P	124.05(11)

C(21)-C(22)	1.3895(19)	C(19)-C(18)-C(17)	120.60(14)
C(23)-C(24)	1.3944(19)	C(20)-C(19)-C(18)	120.26(15)
C(23)-C(28)	1.3973(19)	C(19)-C(20)-C(21)	119.77(14)
C(24)-C(25)	1.3874(19)	C(20)-C(21)-C(22)	120.23(14)
C(25)-C(26)	1.389(2)	C(21)-C(22)-C(17)	120.70(14)
C(26)-C(27)	1.390(2)	C(24)-C(23)-C(28)	118.36(13)
C(27)-C(28)	1.384(2)	C(24)-C(23)-P	125.15(11)
C(23)-P-C(17)	103.84(6)	C(28)-C(23)-P	116.39(11)
C(23)-P-C(4)	102.73(6)	C(25)-C(24)-C(23)	120.67(13)
C(17)-P-C(4)	101.38(6)	C(24)-C(25)-C(26)	120.41(14)
C(13)-C(1)-C(2)	112.72(12)	C(25)-C(26)-C(27)	119.46(14)
C(3)-C(2)-C(1)	108.30(11)	C(28)-C(27)-C(26)	120.01(14)
C(8)-C(3)-C(4)	117.73(13)	C(27)-C(28)-C(23)	121.09(14)

8.3.3 13-Diphenylphosphino-8-fluor[2.2]metaparacyclophan (*syn*-Isomer) (20)



Identifizierungs Code

nonem

Kristallsystem

triklin

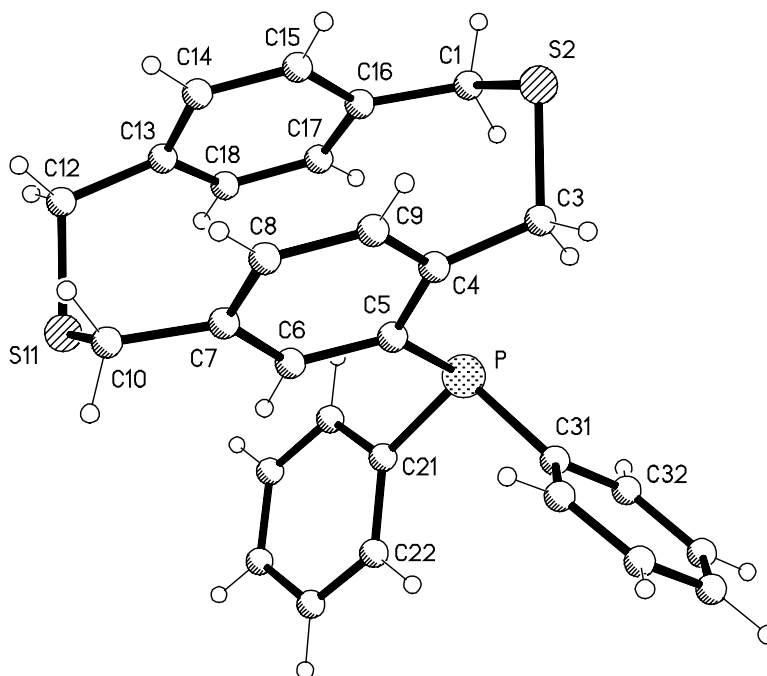
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 9.9371(16) \text{ \AA}$	$\alpha = 85.319(12)^\circ$
	$b = 11.0684(18) \text{ \AA}$	$\beta = 87.302(12)^\circ$
	$c = 12.1444(16) \text{ \AA}$	$\gamma = 65.433(10)^\circ$
Volumen	$1210.6(3) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Goodness of fit on F^2	1.074	

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

P-C(23)	1.8360(19)	C(8)-C(3)-C(2)	121.39(18)
P-C(17)	1.8417(19)	C(4)-C(3)-C(2)	121.54(19)
P-C(12)	1.8441(19)	C(5)-C(4)-C(3)	121.0(2)
F-C(8)	1.367(2)	C(6)-C(5)-C(4)	120.1(2)
C(1)-C(14)	1.507(3)	C(5)-C(6)-C(7)	121.3(2)
C(1)-C(2)	1.566(3)	C(8)-C(7)-C(6)	115.58(19)
C(2)-C(3)	1.517(3)	C(8)-C(7)-C(9)	121.32(18)
C(3)-C(8)	1.383(3)	C(6)-C(7)-C(9)	122.40(19)
C(3)-C(4)	1.390(3)	F-C(8)-C(3)	117.85(17)
C(4)-C(5)	1.388(3)	F-C(8)-C(7)	117.29(17)
C(5)-C(6)	1.379(3)	C(3)-C(8)-C(7)	124.71(18)
C(6)-C(7)	1.396(3)	C(7)-C(9)-C(10)	112.12(16)
C(7)-C(8)	1.394(3)	C(11)-C(10)-C(9)	108.44(15)
C(7)-C(9)	1.512(3)	C(16)-C(11)-C(12)	117.97(18)
C(9)-C(10)	1.573(3)	C(16)-C(11)-C(10)	117.33(17)
C(10)-C(11)	1.515(3)	C(12)-C(11)-C(10)	122.55(17)
C(11)-C(16)	1.393(3)	C(13)-C(12)-C(11)	118.70(17)
C(11)-C(12)	1.410(3)	C(13)-C(12)-P	122.77(14)
C(12)-C(13)	1.397(3)	C(11)-C(12)-P	117.77(14)
C(13)-C(14)	1.396(3)	C(14)-C(13)-C(12)	121.02(18)
C(14)-C(15)	1.395(3)	C(15)-C(14)-C(13)	117.87(18)
C(15)-C(16)	1.386(3)	C(15)-C(14)-C(1)	119.15(18)
C(17)-C(18)	1.391(3)	C(13)-C(14)-C(1)	120.69(18)
C(17)-C(22)	1.394(3)	C(16)-C(15)-C(14)	119.75(18)
C(18)-C(19)	1.392(3)	C(15)-C(16)-C(11)	120.89(18)
C(19)-C(20)	1.382(3)	C(18)-C(17)-C(22)	118.53(18)
C(20)-C(21)	1.379(3)	C(18)-C(17)-P	116.80(14)
C(21)-C(22)	1.390(3)	C(22)-C(17)-P	124.65(15)

C(23)-C(28)	1.393(3)	C(17)-C(18)-C(19)	120.62(19)
C(23)-C(24)	1.397(3)	C(20)-C(19)-C(18)	120.0(2)
C(24)-C(25)	1.386(3)	C(21)-C(20)-C(19)	120.11(19)
C(25)-C(26)	1.384(3)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(2)
C(26)-C(27)	1.381(3)	C(21)-C(22)-C(17)	120.80(19)
C(27)-C(28)	1.389(3)	C(28)-C(23)-C(24)	118.10(18)
C(99)-Cl(99)	1.732(3)	C(28)-C(23)-P	117.19(14)
C(99)-Cl(98)	1.738(3)	C(24)-C(23)-P	124.64(14)
C(23)-P-C(17)	100.60(8)	C(25)-C(24)-C(23)	120.87(18)
C(23)-P-C(12)	103.41(8)	C(26)-C(25)-C(24)	120.32(19)
C(17)-P-C(12)	102.15(8)	C(27)-C(26)-C(25)	119.49(19)
C(14)-C(1)-C(2)	108.80(16)	C(26)-C(27)-C(28)	120.35(18)
C(3)-C(2)-C(1)	111.17(17)	C(27)-C(28)-C(23)	120.87(18)
C(8)-C(3)-C(4)	116.2(2)	Cl(99)-C(99)-Cl(98)	113.27(15)

8.3.4 5-Diphenylphosphino[3.3]paracyclophan (24)



Identifizierungs Code	ninja
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$

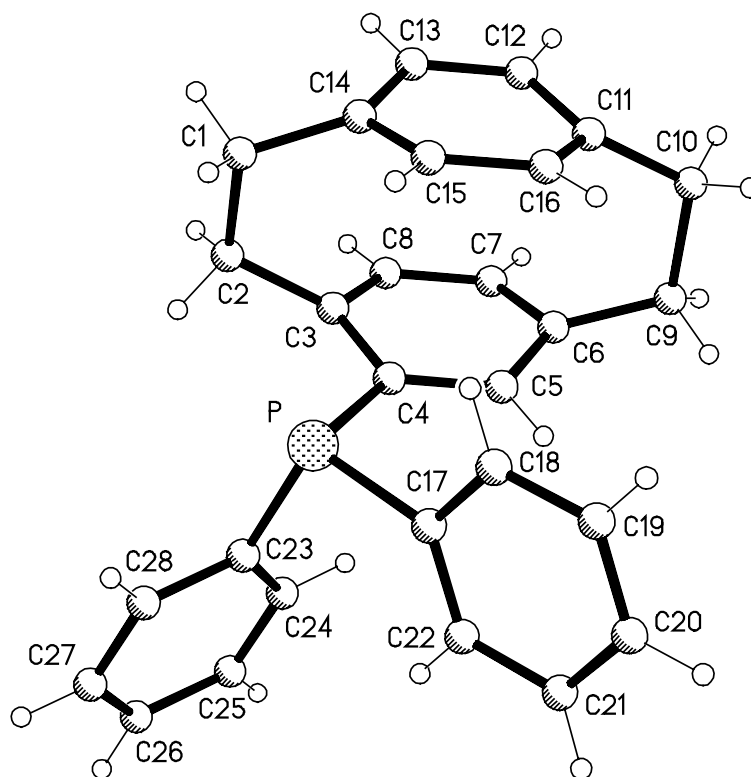
Zelldimensionen	a = 9.372(3) Å	$\alpha = 86.66(2)^\circ$
	b = 10.023(3) Å	$\beta = 70.44(2)^\circ$
	c = 13.113(4) Å	$\gamma = 80.96(2)^\circ$
Volumen	1146.3(6) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Goodness of fit on F ²	1.033	

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

P-C(5)	1.828(5)	C(4)-C(3)-S(2)	114.8(3)
P-C(21)	1.830(5)	C(9)-C(4)-C(5)	119.2(4)
P-C(31)	1.831(5)	C(9)-C(4)-C(3)	119.1(4)
S(2)-C(1)	1.811(5)	C(5)-C(4)-C(3)	121.4(4)
S(2)-C(3)	1.811(5)	C(6)-C(5)-C(4)	118.2(4)
S(11)-C(10)	1.813(5)	C(6)-C(5)-P	121.0(3)
S(11)-C(12)	1.822(5)	C(4)-C(5)-P	120.4(4)
C(1)-C(16)	1.516(7)	C(7)-C(6)-C(5)	122.0(4)
C(3)-C(4)	1.522(6)	C(8)-C(7)-C(6)	118.8(4)
C(4)-C(9)	1.381(6)	C(8)-C(7)-C(10)	120.9(4)
C(4)-C(5)	1.406(6)	C(6)-C(7)-C(10)	120.2(4)
C(5)-C(6)	1.398(6)	C(7)-C(8)-C(9)	119.9(4)
C(6)-C(7)	1.388(6)	C(4)-C(9)-C(8)	121.5(4)
C(7)-C(8)	1.382(6)	C(7)-C(10)-S(11)	115.3(3)
C(7)-C(10)	1.521(7)	C(13)-C(12)-S(11)	112.7(3)
C(8)-C(9)	1.389(7)	C(14)-C(13)-C(18)	118.2(5)
C(12)-C(13)	1.506(7)	C(14)-C(13)-C(12)	121.0(5)
C(13)-C(14)	1.376(7)	C(18)-C(13)-C(12)	120.6(5)
C(13)-C(18)	1.389(7)	C(15)-C(14)-C(13)	121.0(5)
C(14)-C(15)	1.375(7)	C(14)-C(15)-C(16)	120.8(5)
C(15)-C(16)	1.399(7)	C(17)-C(16)-C(15)	117.5(5)
C(16)-C(17)	1.376(7)	C(17)-C(16)-C(1)	120.7(5)
C(17)-C(18)	1.378(7)	C(15)-C(16)-C(1)	121.8(5)
C(21)-C(22)	1.383(7)	C(16)-C(17)-C(18)	121.6(5)
C(21)-C(26)	1.390(7)	C(17)-C(18)-C(13)	120.4(5)
C(22)-C(23)	1.393(7)	C(22)-C(21)-C(26)	118.7(5)
C(23)-C(24)	1.376(8)	C(22)-C(21)-P	124.7(4)
C(24)-C(25)	1.365(8)	C(26)-C(21)-P	116.6(4)
C(25)-C(26)	1.381(7)	C(21)-C(22)-C(23)	120.0(5)

C(31)-C(36)	1.384(7)	C(24)-C(23)-C(22)	120.8(6)
C(31)-C(32)	1.388(7)	C(25)-C(24)-C(23)	119.1(5)
C(32)-C(33)	1.382(7)	C(24)-C(25)-C(26)	121.1(6)
C(33)-C(34)	1.362(8)	C(25)-C(26)-C(21)	120.3(5)
C(34)-C(35)	1.361(8)	C(36)-C(31)-C(32)	117.7(5)
C(35)-C(36)	1.375(7)	C(36)-C(31)-P	124.4(4)
C(5)-P-C(21)	102.9(2)	C(32)-C(31)-P	117.8(4)
C(5)-P-C(31)	102.2(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.9(5)
C(21)-P-C(31)	101.7(2)	C(34)-C(33)-C(32)	120.1(6)
C(1)-S(2)-C(3)	103.7(2)	C(35)-C(34)-C(33)	120.0(5)
C(10)-S(11)-C(12)	103.9(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.6(6)
C(16)-C(1)-S(2)	117.0(3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.8(5)

8.3.5 4-Diphenylphosphino[2.2]paracyclophan (29)



Identifizierungs Code	encore
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$

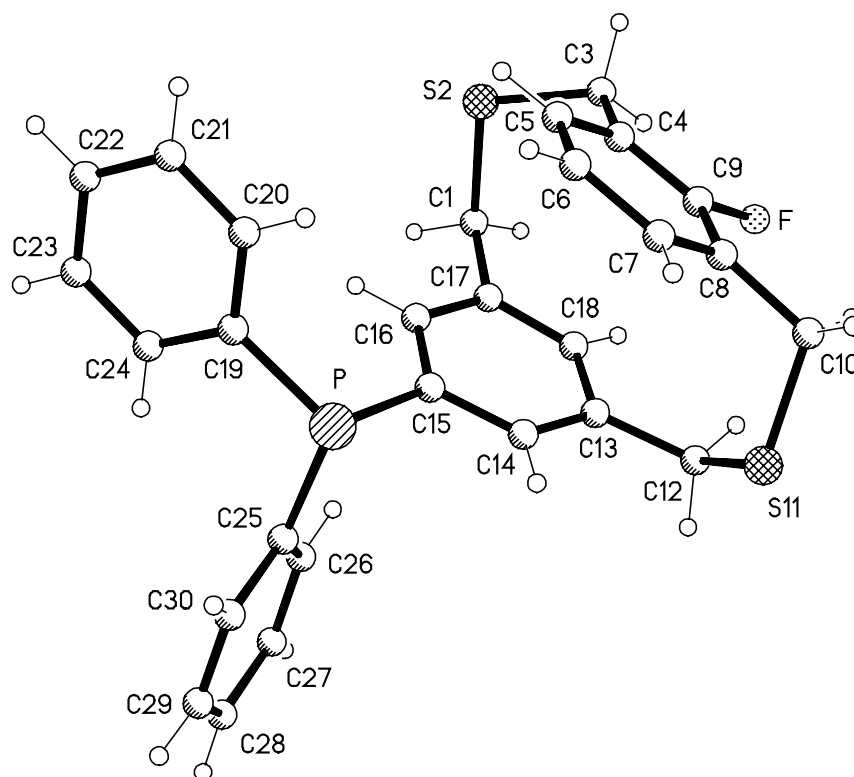
Zelldimensionen	a = 7.8128(8) Å	$\alpha = 105.116(2)^\circ$
	b = 9.17460(12) Å	$\beta = 90.458(2)^\circ$
	c = 15.0080(15) Å	$\gamma = 92.113(2)^\circ$
Volumen	1146.3(6) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Goodness of fit on F ²	1.029	

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

P-C(23)	1.8339(14)	C(8)-C(3)-C(2)	118.60(13)
P-C(17)	1.8362(15)	C(4)-C(3)-C(2)	123.04(13)
P-C(4)	1.8423(13)	C(5)-C(4)-C(3)	119.03(12)
C(1)-C(14)	1.513(2)	C(5)-C(4)-P	122.39(10)
C(1)-C(2)	1.588(2)	C(3)-C(4)-P	118.02(10)
C(2)-C(3)	1.511(2)	C(4)-C(5)-C(6)	121.67(12)
C(3)-C(8)	1.395(2)	C(7)-C(6)-C(5)	117.16(12)
C(3)-C(4)	1.4085(18)	C(7)-C(6)-C(9)	121.29(12)
C(4)-C(5)	1.3961(18)	C(5)-C(6)-C(9)	120.37(12)
C(5)-C(6)	1.3983(18)	C(8)-C(7)-C(6)	120.00(13)
C(6)-C(7)	1.392(2)	C(7)-C(8)-C(3)	121.59(13)
C(6)-C(9)	1.5142(19)	C(6)-C(9)-C(10)	112.51(11)
C(7)-C(8)	1.387(2)	C(11)-C(10)-C(9)	113.00(11)
C(9)-C(10)	1.587(2)	C(16)-C(11)-C(12)	116.75(14)
C(10)-C(11)	1.509(2)	C(16)-C(11)-C(10)	121.80(14)
C(11)-C(16)	1.391(2)	C(12)-C(11)-C(10)	120.20(14)
C(11)-C(12)	1.394(2)	C(13)-C(12)-C(11)	121.20(16)
C(12)-C(13)	1.379(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.75(15)
C(13)-C(14)	1.392(2)	C(13)-C(14)-C(15)	116.84(15)
C(14)-C(15)	1.398(2)	C(13)-C(14)-C(1)	122.12(16)
C(15)-C(16)	1.393(2)	C(15)-C(14)-C(1)	119.65(16)
C(17)-C(22)	1.388(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.50(16)
C(17)-C(18)	1.405(2)	C(11)-C(16)-C(15)	120.71(15)
C(18)-C(19)	1.382(2)	C(22)-C(17)-C(18)	118.62(14)
C(19)-C(20)	1.376(3)	C(22)-C(17)-P	124.46(11)
C(20)-C(21)	1.388(3)	C(18)-C(17)-P	116.88(12)
C(21)-C(22)	1.397(2)	C(19)-C(18)-C(17)	120.92(17)
C(23)-C(28)	1.3950(18)	C(20)-C(19)-C(18)	119.72(16)
C(23)-C(24)	1.4012(19)	C(19)-C(20)-C(21)	120.60(16)

C(24)-C(25)	1.387(2)	C(20)-C(21)-C(22)	119.69(17)
C(25)-C(26)	1.387(2)	C(17)-C(22)-C(21)	120.39(15)
C(26)-C(27)	1.381(2)	C(28)-C(23)-C(24)	118.30(13)
C(27)-C(28)	1.393(2)	C(28)-C(23)-P	117.77(10)
C(23)-P-C(17)	102.08(6)	C(24)-C(23)-P	123.92(10)
C(23)-P-C(4)	100.85(6)	C(25)-C(24)-C(23)	120.87(13)
C(17)-P-C(4)	101.52(6)	C(24)-C(25)-C(26)	120.00(14)
C(14)-C(1)-C(2)	113.28(12)	C(27)-C(26)-C(25)	119.94(14)
C(3)-C(2)-C(1)	112.40(11)	C(26)-C(27)-C(28)	120.23(13)
C(8)-C(3)-C(4)	117.17(12)	C(27)-C(28)-C(23)	120.65(13)

8.3.6 *syn*-6-Diphenylphosphino-18-fluor-2,11-dithia[3.3]metacyclophan (34)



Identifizierungs Code	ferenz
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$

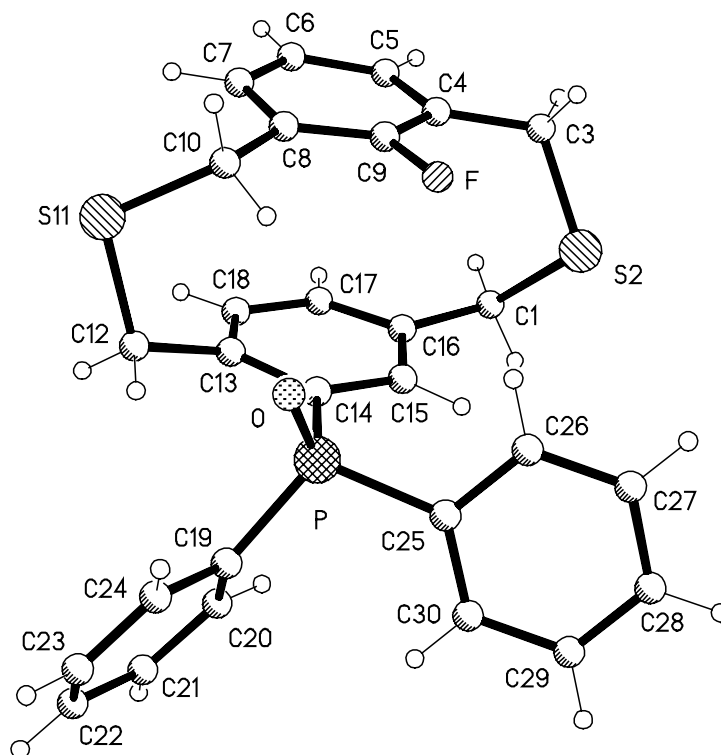
Zelldimensionen	a = 9.1250(10) Å	$\alpha = 94.135(8)^\circ$
	b = 11.1552(12) Å	$\beta = 102.730(10)^\circ$
	c = 11.7658(14) Å	$\gamma = 94.526(10)^\circ$
Volumen	1159.6(2) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Goodness of fit on F ²	1.027	

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

P-C(19)	1.8338(18)	C(9)-C(4)-C(5)	116.69(17)
P-C(25)	1.8351(18)	C(9)-C(4)-C(3)	121.08(17)
P-C(15)	1.8354(18)	C(5)-C(4)-C(3)	122.23(17)
S(2)-C(1)	1.8216(19)	C(6)-C(5)-C(4)	120.80(18)
S(2)-C(3)	1.823(2)	C(5)-C(6)-C(7)	120.48(18)
S(11)-C(12)	1.820(2)	C(6)-C(7)-C(8)	120.43(19)
S(11)-C(10)	1.822(2)	C(9)-C(8)-C(7)	116.83(18)
F-C(9)	1.373(2)	C(9)-C(8)-C(10)	121.16(18)
C(1)-C(17)	1.510(2)	C(7)-C(8)-C(10)	121.98(19)
C(3)-C(4)	1.507(3)	F-C(9)-C(4)	117.71(16)
C(4)-C(9)	1.381(3)	F-C(9)-C(8)	117.52(16)
C(4)-C(5)	1.390(3)	C(4)-C(9)-C(8)	124.72(17)
C(5)-C(6)	1.382(3)	C(8)-C(10)-S(11)	114.32(14)
C(6)-C(7)	1.389(3)	C(13)-C(12)-S(11)	115.75(13)
C(7)-C(8)	1.391(3)	C(14)-C(13)-C(18)	118.41(17)
C(8)-C(9)	1.382(3)	C(14)-C(13)-C(12)	121.49(17)
C(8)-C(10)	1.507(3)	C(18)-C(13)-C(12)	120.07(16)
C(12)-C(13)	1.514(3)	C(13)-C(14)-C(15)	121.40(17)
C(13)-C(14)	1.385(3)	C(16)-C(15)-C(14)	119.00(16)
C(13)-C(18)	1.397(3)	C(16)-C(15)-P	124.88(14)
C(14)-C(15)	1.400(2)	C(14)-C(15)-P	116.09(13)
C(15)-C(16)	1.387(2)	C(15)-C(16)-C(17)	120.73(16)
C(16)-C(17)	1.392(2)	C(16)-C(17)-C(18)	119.13(16)
C(17)-C(18)	1.393(3)	C(16)-C(17)-C(1)	120.25(16)
C(19)-C(20)	1.391(3)	C(18)-C(17)-C(1)	120.54(16)
C(19)-C(24)	1.392(3)	C(17)-C(18)-C(13)	121.15(16)
C(20)-C(21)	1.379(3)	C(20)-C(19)-C(24)	118.52(17)
C(21)-C(22)	1.385(3)	C(20)-C(19)-P	116.40(14)
C(22)-C(23)	1.384(3)	C(24)-C(19)-P	124.97(14)

C(23)-C(24)	1.386(3)	C(21)-C(20)-C(19)	120.85(19)
C(25)-C(26)	1.394(3)	C(20)-C(21)-C(22)	120.26(19)
C(25)-C(30)	1.402(3)	C(23)-C(22)-C(21)	119.55(19)
C(26)-C(27)	1.389(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.17(19)
C(27)-C(28)	1.384(3)	C(23)-C(24)-C(19)	120.65(18)
C(28)-C(29)	1.384(3)	C(26)-C(25)-C(30)	118.20(17)
C(29)-C(30)	1.384(3)	C(26)-C(25)-P	124.03(14)
C(19)-P-C(25)	103.86(8)	C(30)-C(25)-P	117.59(13)
C(19)-P-C(15)	102.12(8)	C(27)-C(26)-C(25)	120.87(18)
C(25)-P-C(15)	101.11(8)	C(28)-C(27)-C(26)	120.20(19)
C(1)-S(2)-C(3)	103.12(9)	C(27)-C(28)-C(29)	119.60(18)
C(12)-S(11)-C(10)	103.41(10)	C(28)-C(29)-C(30)	120.45(18)
C(17)-C(1)-S(2)	115.08(12)	C(29)-C(30)-C(25)	120.65(18)
C(4)-C(3)-S(2)	115.05(13)		

8.3.7 15-Diphenylphosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (36)



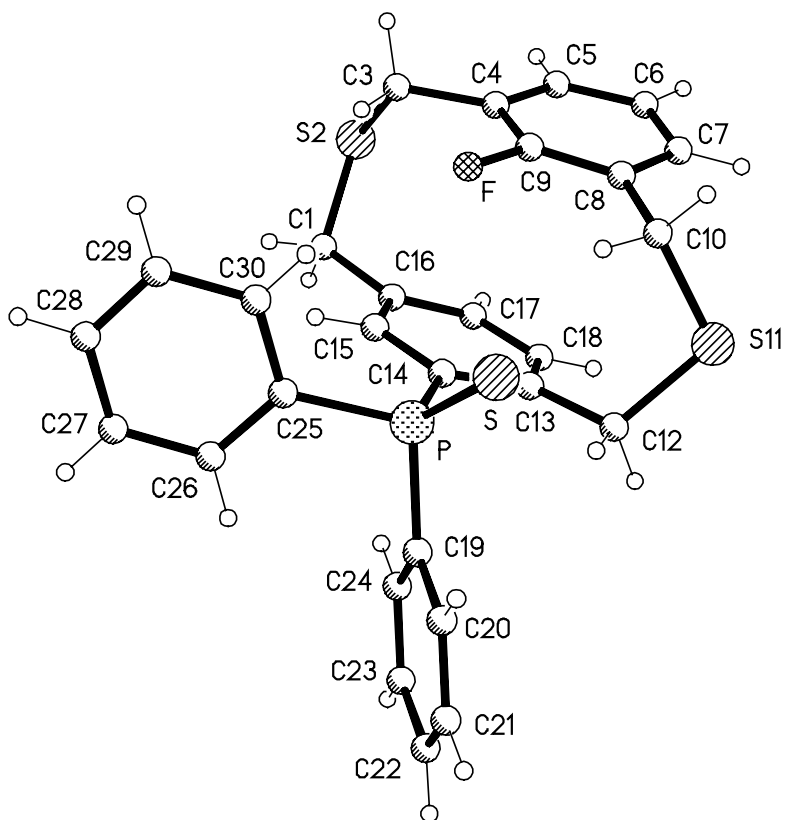
Identifizierungs Code	prego	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	a = 10.782(3) Å	α = 90°
	b = 18.768(4) Å	β = 105.142(18)°
	c = 11.896(2) Å	γ = 90°
Volumen	2323.8(9) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Goodness of fit on F ²	0.903	

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

P-O	1.4908(19)	C(16)-C(1)-S(2)	113.9(2)
P-C(25)	1.808(3)	C(4)-C(3)-S(2)	117.3(2)
P-C(19)	1.814(3)	C(5)-C(4)-C(9)	116.4(3)
P-C(14)	1.819(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.5(3)
S(2)-C(1)	1.820(3)	C(9)-C(4)-C(3)	123.0(3)
S(2)-C(3)	1.826(3)	C(6)-C(5)-C(4)	121.6(3)
S(11)-C(10)	1.819(3)	C(5)-C(6)-C(7)	120.1(3)
S(11)-C(12)	1.828(3)	C(6)-C(7)-C(8)	121.0(3)
F-C(9)	1.371(3)	C(9)-C(8)-C(7)	116.4(3)
C(1)-C(16)	1.502(4)	C(9)-C(8)-C(10)	121.3(2)
C(3)-C(4)	1.498(4)	C(7)-C(8)-C(10)	122.4(3)
C(4)-C(5)	1.381(4)	F-C(9)-C(8)	118.2(2)
C(4)-C(9)	1.396(4)	F-C(9)-C(4)	117.4(2)
C(5)-C(6)	1.378(4)	C(8)-C(9)-C(4)	124.4(3)
C(6)-C(7)	1.382(4)	C(8)-C(10)-S(11)	115.3(2)
C(7)-C(8)	1.399(4)	C(13)-C(12)-S(11)	112.64(18)
C(8)-C(9)	1.381(4)	C(18)-C(13)-C(14)	118.4(2)
C(8)-C(10)	1.506(4)	C(18)-C(13)-C(12)	119.1(2)
C(12)-C(13)	1.505(4)	C(14)-C(13)-C(12)	122.3(2)
C(13)-C(18)	1.393(4)	C(15)-C(14)-C(13)	119.1(2)
C(13)-C(14)	1.407(4)	C(15)-C(14)-P	120.1(2)
C(14)-C(15)	1.398(4)	C(13)-C(14)-P	120.7(2)
C(15)-C(16)	1.394(4)	C(16)-C(15)-C(14)	121.3(2)
C(16)-C(17)	1.380(4)	C(17)-C(16)-C(15)	118.6(2)
C(17)-C(18)	1.380(4)	C(17)-C(16)-C(1)	120.9(2)
C(19)-C(24)	1.396(4)	C(15)-C(16)-C(1)	120.5(2)

C(19)-C(20)	1.400(4)	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(2)
C(20)-C(21)	1.379(4)	C(17)-C(18)-C(13)	121.4(3)
C(21)-C(22)	1.384(4)	C(24)-C(19)-C(20)	118.9(3)
C(22)-C(23)	1.377(4)	C(24)-C(19)-P	118.9(2)
C(23)-C(24)	1.377(4)	C(20)-C(19)-P	122.0(2)
C(25)-C(30)	1.390(4)	C(21)-C(20)-C(19)	120.0(3)
C(25)-C(26)	1.403(4)	C(20)-C(21)-C(22)	120.4(3)
C(26)-C(27)	1.384(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119.8(3)
C(27)-C(28)	1.379(4)	C(22)-C(23)-C(24)	120.5(3)
C(28)-C(29)	1.383(4)	C(23)-C(24)-C(19)	120.3(3)
C(29)-C(30)	1.389(4)	C(30)-C(25)-C(26)	118.8(3)
O-P-C(25)	111.86(12)	C(30)-C(25)-P	124.0(2)
O-P-C(19)	111.88(12)	C(26)-C(25)-P	117.2(2)
C(25)-P-C(19)	108.41(12)	C(27)-C(26)-C(25)	120.4(3)
O-P-C(14)	114.46(11)	C(28)-C(27)-C(26)	120.1(3)
C(25)-P-C(14)	105.58(12)	C(27)-C(28)-C(29)	120.3(3)
C(19)-P-C(14)	104.12(12)	C(28)-C(29)-C(30)	120.0(3)
C(1)-S(2)-C(3)	103.41(14)	C(29)-C(30)-C(25)	120.4(3)
C(10)-S(11)-C(12)	103.51(13)		

8.3.8 15-Diphenylthiophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (37)



Identifizierungs Code	sulphan	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 9.2285(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 64.326(8)^\circ$
	$b = 12.1635(14) \text{ \AA}$	$\beta = 74.859(8)^\circ$
	$c = 12.5374(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 78.155(10)^\circ$
Volumen	$1217.5(2) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Goodness of fit on F^2	1.032	

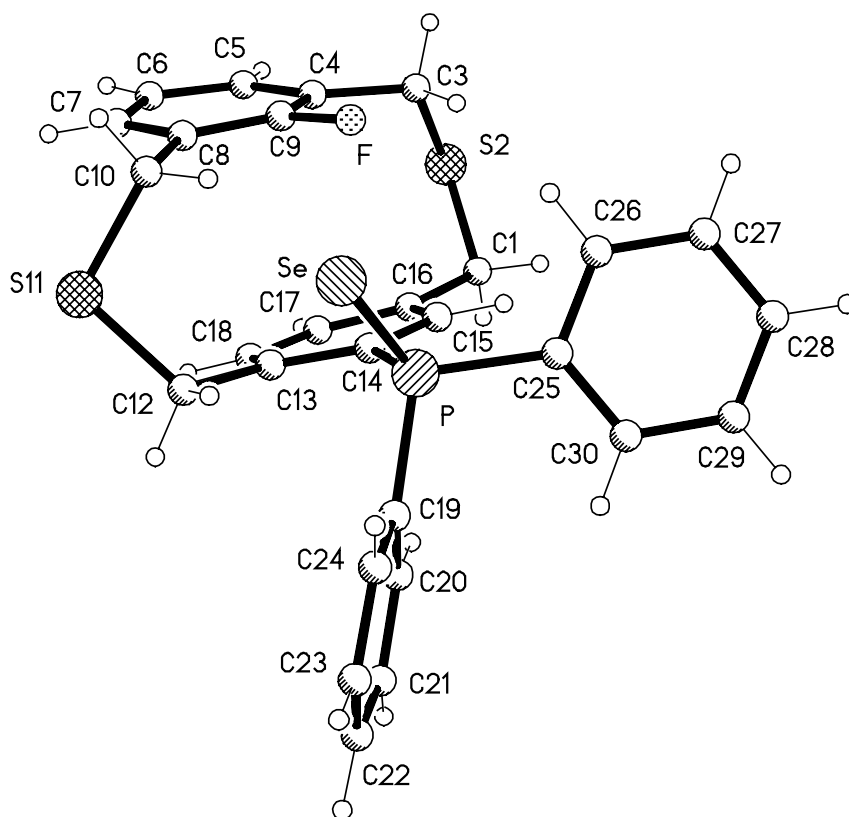
Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

P-C(25)	1.8119(18)	C(16)-C(1)-S(2)	114.94(14)
P-C(19)	1.8178(18)	C(4)-C(3)-S(2)	113.04(18)
P-C(14)	1.8310(17)	C(9)-C(4)-C(5)	116.9(2)

P-S	1.9559(7)	C(9)-C(4)-C(3)	121.3(2)
S(2)-C(1)	1.812(2)	C(5)-C(4)-C(3)	121.8(2)
S(2)-C(3)	1.821(2)	C(6)-C(5)-C(4)	121.1(2)
S(11)-C(10)	1.824(2)	C(5)-C(6)-C(7)	120.2(2)
S(11)-C(12)	1.827(2)	C(6)-C(7)-C(8)	120.9(2)
F-C(9)	1.358(2)	C(9)-C(8)-C(7)	116.7(2)
C(1)-C(16)	1.506(3)	C(9)-C(8)-C(10)	121.9(2)
C(3)-C(4)	1.511(3)	C(7)-C(8)-C(10)	121.4(2)
C(4)-C(9)	1.383(3)	F-C(9)-C(4)	117.90(19)
C(4)-C(5)	1.385(4)	F-C(9)-C(8)	118.07(18)
C(5)-C(6)	1.376(4)	C(4)-C(9)-C(8)	124.0(2)
C(6)-C(7)	1.378(3)	C(8)-C(10)-S(11)	113.72(16)
C(7)-C(8)	1.391(3)	C(13)-C(12)-S(11)	113.34(13)
C(8)-C(9)	1.385(3)	C(18)-C(13)-C(14)	117.99(17)
C(8)-C(10)	1.507(3)	C(18)-C(13)-C(12)	118.49(17)
C(12)-C(13)	1.507(3)	C(14)-C(13)-C(12)	123.51(16)
C(13)-C(18)	1.398(3)	C(15)-C(14)-C(13)	118.98(16)
C(13)-C(14)	1.405(2)	C(15)-C(14)-P	119.24(13)
C(14)-C(15)	1.399(2)	C(13)-C(14)-P	121.76(13)
C(15)-C(16)	1.389(3)	C(16)-C(15)-C(14)	122.14(17)
C(16)-C(17)	1.390(3)	C(15)-C(16)-C(17)	118.27(18)
C(17)-C(18)	1.376(3)	C(15)-C(16)-C(1)	119.54(19)
C(19)-C(20)	1.391(3)	C(17)-C(16)-C(1)	122.18(18)
C(19)-C(24)	1.393(2)	C(18)-C(17)-C(16)	120.22(17)
C(20)-C(21)	1.379(3)	C(17)-C(18)-C(13)	122.14(18)
C(21)-C(22)	1.379(3)	C(20)-C(19)-C(24)	118.86(16)
C(22)-C(23)	1.381(3)	C(20)-C(19)-P	119.77(14)
C(23)-C(24)	1.382(3)	C(24)-C(19)-P	121.35(13)
C(25)-C(30)	1.388(3)	C(21)-C(20)-C(19)	119.96(18)
C(25)-C(26)	1.389(3)	C(20)-C(21)-C(22)	120.79(18)
C(26)-C(27)	1.384(3)	C(21)-C(22)-C(23)	119.88(19)
C(27)-C(28)	1.378(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119.69(18)
C(28)-C(29)	1.368(3)	C(23)-C(24)-C(19)	120.81(16)
C(29)-C(30)	1.384(3)	C(30)-C(25)-C(26)	118.89(18)
C(25)-P-C(19)	106.13(8)	C(30)-C(25)-P	118.65(15)
C(25)-P-C(14)	104.85(8)	C(26)-C(25)-P	122.40(14)
C(19)-P-C(14)	102.96(8)	C(27)-C(26)-C(25)	120.53(19)

C(25)-P-S	112.41(6)	C(28)-C(27)-C(26)	119.8(2)
C(19)-P-S	113.44(6)	C(29)-C(28)-C(27)	120.2(2)
C(14)-P-S	116.03(6)	C(28)-C(29)-C(30)	120.5(2)
C(1)-S(2)-C(3)	101.81(11)	C(29)-C(30)-C(25)	120.1(2)
C(10)-S(11)-C(12)	103.85(10)		

8.3.9 15-Diphenylselenophosphinyl-9-fluor-2,11-dithia[3.3]metapara-cyclophan (38)



Identifizierungs Code	sephan	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 9.1608(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 69.485(12)^\circ$
	$b = 12.0263(18) \text{ \AA}$	$\beta = 81.554(12)^\circ$
	$c = 12.292(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 79.127(8)^\circ$
Volumen	$1240.7(3) \text{ \AA}^3$	

Formeleinheiten pro Zelle Z 2
 Goodness of fit on F^2 1.023

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Se-P	2.1147(8)	C(16)-C(1)-S(2)	114.76(19)
P-C(25)	1.813(2)	C(4)-C(3)-S(2)	113.1(2)
P-C(19)	1.823(2)	C(9)-C(4)-C(5)	116.3(3)
P-C(14)	1.828(2)	C(9)-C(4)-C(3)	121.9(2)
S(2)-C(3)	1.814(3)	C(5)-C(4)-C(3)	121.7(3)
S(2)-C(1)	1.814(3)	C(6)-C(5)-C(4)	121.3(3)
S(11)-C(10)	1.821(3)	C(5)-C(6)-C(7)	120.4(3)
S(11)-C(12)	1.829(3)	C(6)-C(7)-C(8)	120.5(3)
F-C(9)	1.364(3)	C(9)-C(8)-C(7)	117.0(2)
C(1)-C(16)	1.508(4)	C(9)-C(8)-C(10)	122.2(2)
C(3)-C(4)	1.513(4)	C(7)-C(8)-C(10)	120.9(3)
C(4)-C(9)	1.386(4)	F-C(9)-C(8)	118.1(2)
C(4)-C(5)	1.395(4)	F-C(9)-C(4)	117.7(2)
C(5)-C(6)	1.370(4)	C(8)-C(9)-C(4)	124.2(2)
C(6)-C(7)	1.384(4)	C(8)-C(10)-S(11)	114.1(2)
C(7)-C(8)	1.393(4)	C(13)-C(12)-S(11)	113.50(17)
C(8)-C(9)	1.383(4)	C(18)-C(13)-C(14)	117.8(2)
C(8)-C(10)	1.509(4)	C(18)-C(13)-C(12)	118.5(2)
C(12)-C(13)	1.504(3)	C(14)-C(13)-C(12)	123.6(2)
C(13)-C(18)	1.397(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.3(2)
C(13)-C(14)	1.401(3)	C(13)-C(14)-P	121.30(17)
C(14)-C(15)	1.404(3)	C(15)-C(14)-P	119.33(18)
C(15)-C(16)	1.385(3)	C(16)-C(15)-C(14)	121.9(2)
C(16)-C(17)	1.391(4)	C(15)-C(16)-C(17)	118.4(2)
C(17)-C(18)	1.381(4)	C(15)-C(16)-C(1)	120.0(2)
C(19)-C(24)	1.386(3)	C(17)-C(16)-C(1)	121.6(2)
C(19)-C(20)	1.387(3)	C(18)-C(17)-C(16)	120.0(2)
C(20)-C(21)	1.386(3)	C(17)-C(18)-C(13)	122.3(2)
C(21)-C(22)	1.384(4)	C(24)-C(19)-C(20)	118.9(2)
C(22)-C(23)	1.371(4)	C(24)-C(19)-P	120.22(19)
C(23)-C(24)	1.381(4)	C(20)-C(19)-P	120.89(17)
C(25)-C(30)	1.367(4)	C(21)-C(20)-C(19)	120.6(2)
C(25)-C(26)	1.384(4)	C(22)-C(21)-C(20)	119.8(2)

C(26)-C(27)	1.378(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119.7(2)
C(27)-C(28)	1.355(5)	C(22)-C(23)-C(24)	120.7(2)
C(28)-C(29)	1.366(5)	C(23)-C(24)-C(19)	120.3(2)
C(29)-C(30)	1.386(4)	C(30)-C(25)-C(26)	118.8(3)
C(25)-P-C(19)	106.25(11)	C(30)-C(25)-P	122.0(2)
C(25)-P-C(14)	106.84(11)	C(26)-C(25)-P	119.2(2)
C(19)-P-C(14)	102.40(10)	C(27)-C(26)-C(25)	120.5(3)
C(25)-P-Se	111.00(9)	C(28)-C(27)-C(26)	120.3(3)
C(19)-P-Se	113.14(8)	C(27)-C(28)-C(29)	119.5(3)
C(14)-P-Se	116.37(8)	C(28)-C(29)-C(30)	120.7(3)
C(3)-S(2)-C(1)	102.24(13)	C(25)-C(30)-C(29)	119.9(3)
C(10)-S(11)-C(12)	103.68(12)		

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. R. Davis, R. P. Lutz, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 246-247.
- [2] L. Ernst, K. Ibrom, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2010-2012; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1881-1882.
- [3] F. B. Mallory, C. W. Mallory, K. E. Butler, M. B. Lewis, A. Qian Xia, E. D. Luzik Jr., L. E. Fredenburgh, M. M. Ramanjulu, Q. N. Van, M. M. Francl, D. A. Freed, C. C. Wray, C. Hann, M. Nerz-Stormes, P. J. Carroll, L. E. Chirlian, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4108-4116.
- [4] J. E. Peralta, R. H. Contreras, J. P. Snyder, *Chem. Comm.* **2000**, 2025-2026.
- [5] W. D. Arnold, J. Mao, H. Sun, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12164-12168.
- [6] Es wurden die Ergebnisse der Suche nach Literaturreferenzen im Chemical Abstracts "CA File" (bis Bd. 133, Stichtag 21.12.00) nach „NMR“ oder „nuclear magnetic resonance“ mit Suche nach „through space“ oder „proximate“ und „coupling“ oder „interaction“ durch AND-Operator verknüpft. Eine weitere AND-Verknüpfung dieser Ergebnisse mit Literaturreferenzen, die „Phosphorus“ oder „³¹P“ oder „P31“ enthielten, ergab 53 Einträge, die nach Sichtung als mehr oder weniger relevant eingestuft wurden.
- [7] P. A. Odorisio, S. D. Pastor, J. D. Spivack, L. Steinhuebel, *Phosphorus and Sulfur* **1983**, *15*, 9-13.
- [8] J. D. Goddard, A. W. Payne, N. Cook, H. R. Luss, *J. Heterocyclic Chem.* **1988**, *25*, 575-588.
- [9] R. A. Pascal Jr., A. P. West Jr., D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6406-6407.
- [10] A. P. West Jr., N. Smyth, C. M. Kraml, D. M. Ho, R. A. Pascal Jr., *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3502-3506.

- [11] P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207-6208.
- [12] S. D. Pastor, S. P. Shum, A. D. Debellis, L. P. Burke, R. K. Rodebaugh, F. H. Clarke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 949-958.
- [13] S. D. Pastor, S. P. Shum, R. K. Rodebaugh, A. D. Debellis, F. H. Clarke, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 900-914.
- [14] M. Sawamura, H. Hamashima, M. Sugawara, R. Kuwano, Y. Ito, *Organometallics* **1995**, *14*, 4549-4558.
- [15] S. Hillebrand, J. Bruckmann, C. Krüger, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 75-78.
- [16] A. Karaçar, M. Freytag, H. Thönnessen, J. Omelanczuk, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2361-2372.
- [17] T. Costa, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1374-1378.
- [18] M. Gruber R. Schmutzler, D. Schomburg, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1993**, *80*, 205-217.
- [19] R. F. De Ketelaere, G. P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.* **1975**, *27*, 33-41.
- [20] T. Schaefer, R. Sebastian, F. E. Hruska, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 639-643.
- [21] D. Tanner, P. Wyatt, F. Johansson, S. K. Bertilsson, P. G. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 263-268.
- [22] M. A. Beckett, J. C. Tebby, J. J. Thompson, B. J. Williams, S. C. Withington, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1990**, *51/52*, 277.
- [23] J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, M. Lazraq, J. Satge, *Phosphorus and Sulfur* **1987**, *31*, 27-31.
- [24] T. G. Meyer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48*, 875-885.
- [25] R. D. Chambers, K. B. Dillon, T. A. Straw, *J. Fluor. Chem.* **1992**, *56*, 385-388.

- [26] T. Schaefer, K. Marat, A. Lemire, A. F. Janzen, *Org. Magn. Reson.* **1982**, *18*, 90-91.
- [27] G. R. Miller, A. W. Yankowsky, S. O. Grim, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3185-3190.
- [28] K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123-2132.
- [29] J. A. S. Howell, N. Fey, J. D. Lovatt, P. C. Yates, P. McArdle, D. Cunningham, E. Sadeh, H. E. Gottlieb, Z. Goldschmidt, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3015-3028.
- [30] T. Schaefer, R. Sebastian, R. W. Schurko, F. E. Hruska, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1384-1393.
- [31] L. Ernst, K. Ibrom, K. Marat, R. H. Mitchell, G. J. Bodwell, G. W. Bushnell, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1119-1124.
- [32] L. Ernst, K. Ibrom, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 868-876.
- [33] L. Ernst, K. Ibrom, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, S71-S78.
- [34] T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 730-748.
- [35] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5329-5334.
- [36] V. Boekelheide, P. H. Anderson, T. A. Hylton, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1558-1564.
- [37] F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 258-259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 274-275.
- [38] F. Vögtle, L. Schunder, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2677-2683.
- [39] H. E. Hogberg, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. B* **1982**, *36*, 661-667.
- [40] F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1784-1788.
- [41] T. J. Katz, A. Sudhakar, M. F. Teasley, A. M. Gilbert, W. E. Geiger, M. P. Robben, M. Wuensch, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3182-3198.
- [42] A. Kötz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 729-730.

- [43] R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. J. Bodwell, G. W. Bushnell, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5871-5879.
- [44] F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 534-549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 514-529.
- [45] D. Hefelfinger, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4754-4766.
- [46] Y.-H. Lai, A. H.-T. Yap, I. Novak, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3381-3385.
- [47] A. Renault, C. Cohen-Addad, J. Lajzerowicz-Bonneteau, *Acta Cryst.* **1987**, *B43*, 480-488.
- [48] K. Ibrom, Dissertation, TU Braunschweig **1994**.
- [49] L. Ernst, *Liebigs Ann.* **1995**, 13-17.
- [50] K. Ibrom, Dissertation, TU Braunschweig **1994**.
- [51] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie (dt.)*, Teuber, Stuttgart, **1990**, S. 77.
- [52] A. Jaeschke, H. Muensch, H. G. Schmid, H. Friebohn, A. Mannschreck, *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *31*, 14-31.
- [53] H. Hopf, C. Mlynek, S. El-Tamany, L. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6620-6627.
- [54] T. Schaefer, R. Schwenk, C. J. Macdonald, W. F. Reynolds, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2187-2188.
- [55] F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3077-3081.
- [56] Wavefunction, Inc., Spartan, Version 5.0 (1997).
- [57] F. B. Mallory, C. W. Mallory in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Hrsg. D. M. Grant, R. K. Harris, J. Wiley and Sons, Chichester, **1996**, Vol. 3, S. 1491-1501.
- [58] H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3505-3516.
- [59] S. Sørensen, R. S. Hansen, H. J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5900-5902.
- [60] P. Laszlo, *Prog. NMR Spectrosc.* **1967**, *3*, 231-402.
- [61] I. Ando, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* **1981**, *15*, 111-130.
- [62] N. Bertel, H. W. Roesky, F. T. Edelmann, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1990**, *586*, 7-18.

- [63] W. Nakanishi, S. Hayashi, A. Sakaue, G. Ono, Y. Kawada, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3635-3640.
- [64] V. Francke, Diplomarbeit, Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig **1995**.
- [65] H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2190-2202.
- [66] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**.
- [67] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1998**, S. 136.
- [68] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1998**, S. 180.
- [69] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1998**, S. 165.
- [70] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1998**, S. 111.
- [71] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1998**, S. 114.
- [72] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1998**, S. 356.
- [73] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1998**, S. 375.
- [74] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1998**, S. 381.
- [75] Bruker Analytik GmbH, XWIN-NMR, Version 2.6, (1999), Pulsprogramm „invigstp“ (AVANCE Version).
- [76] Bruker Analytik GmbH, XWIN-NMR, Version 2.6, (1999), Pulsprogramm „inv4gstp“ (AVANCE Version).
- [77] Bruker Analytik GmbH, XWIN-NMR, Version 2.6, (1999), Pulsprogramm „inv4gslplrnd“ (AVANCE Version).
- [78] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1998**, S. 489.

- [79] Bruker Analytik GmbH, XWIN-NMR, Version 2.6, (1999), Pulsprogramm „hfcoqn“ (AVANCE Version).
- [80] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1998**, S. 477.
- [81] Bruker Analytik GmbH, XWIN-NMR, Version 2.6, (1999), Pulsprogramm „cosygs“ (AVANCE Version).
- [82] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 2. Aufl. **1998**, S. 353.
- [83] A. Bax, *J. Magn. Reson.* **1983**, *53*, 517-520.
- [84] V. Rutar, *J. Magn. Reson.* **1984**, *58*, 306-310.
- [85] Bruker Analytik GmbH, XWIN-NMR, Version 2.6, (1999), Pulsprogramm „noesyrvtp“ (AVANCE Version).
- [86] E. Burgoyne, T. Klose, D. Watson, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1508-1521.
- [87] R. R. Fraser, *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 2226-2236.
- [88] E. D. Bergmann, S. Berkovic, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 919-923.
- [89] J. Houk, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6825-6836.
- [90] H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3534-3543.
- [91] H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3527-3533.
- [92] S. Takahashi, N. Mori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 2029-2032.
- [93] H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 2051-2057.